



20  
2 ej

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

**FACULTAD DE INGENIERIA**

**CONCEPTOS BASICOS DE EQUILIBRIO TERMODINAMICO  
USADOS EN INGENIERIA PETROLERA**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE :  
INGENIERO PETROLERO  
P R E S E N T A :  
JOSE MARTIN MANCILLA OVANDO



MEXICO, D. F.

**FALLA EN ORIGEN**

1991



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**INDICE:**

*Índice.* ..... i

*Resumen.* ..... ii

Capítulo I.- *Introducción.*

Capítulo II.- *Implicaciones del uso de la regla de fases de Gibbs en el comportamiento de fases.* ..... 1

Capítulo III.- *Descripción general de las ecuaciones de estado.* ..... 25

Capítulo IV.- *Equilibrio termodinámico líquido-gas.* ..... 57

Capítulo V.- *Consideraciones teóricas de aplicación.* ..... 73

*Conclusiones.* ..... 82

*Bibliografía.* ..... 87

**RESUMEN:****I.- Introducción.**

Se hace mención del proposito general de este trabajo.

**II.- Implicaciones del uso de la regla de fases de Gibbs en el comportamiento de fases.**

En este capitulo se repasa y se define algunos conceptos basicos, además de analizar la regla de fases para diversos sistemas, constando éstos desde un componente hasta los sistemas multicomponentes.

**III.- Descripción general de las ecuaciones de estado.**

Se analizan las ecuaciones de estado, desde los primeros intentos realizados por Boyle hasta una descripción general de las ecuaciones de estado más usadas atualmente.

**IV.- Equilibrio termodinámico líquido-gas.**

Se explica la relación conocida como constante de equilibrio, como un medio para encontrar la distribución de un componente en la fase de vapor y la fase líquida y las diversas formas de cuantificarla.

**V.- Consideraciones teóricas de aplicación.**

Se justifican y se delimitan las diferentes aplicaciones de los conceptos vistos en los capítulos precedentes.

## CAPITULO I.- INTRODUCCION

El presente trabajo ha sido desarrollado con la finalidad de crear un vínculo entre el conocimiento teórico que se maneja en ingeniería petrolera y los conceptos que han permitido el establecimiento y desarrollo de las llamadas ciencias físicoquímicas. Por tal motivo se consideran cuatro temas en el desarrollo de este trabajo.

En "Implicaciones del uso de la regla de fases de Gibbs", se retoma el concepto de la regla de fases para explicar las implicaciones teóricas que conllevan los métodos de caracterización volumétrica, utilizada en sistemas de hidrocarburos así como de entender la terminología empleada en diagramas de fases; para ello se hace una revisión desde los conceptos básicos de termodinámica hasta una aplicación sistematizada de la regla de fases en diversos sistemas constituidos por uno o más componentes.

Por otra parte, en la "Descripción general de ecuaciones de estado", se hace un recorrido evolutivo del desarrollo de las llamadas ecuaciones de estado, iniciándose con los primeros intentos hechos por Robert Boyle hasta las conocidas ecuaciones cúbicas, no sin antes mencionar las consideraciones básicas empleadas en el desarrollo de estas ecuaciones así como las diferentes leyes que coadyuvieron, como son la ley Charles y la de Avogadro entre otras. Además se le da también una especial atención al grado de máxima evolución que se llevó a la ecuación del gas ideal, mediante la creación del factor de compresibilidad, lo cual permitió una aplicación aproximada y acorde a los gases reales. Con relación al desarrollo de ecuaciones de estado de gases reales, se comenta las diversas consideraciones que permitieron desarrollarlas, iniciándose con la ecuación pionera desarrollada por el físico Holandés Van der Waals y terminando con una explicación general de las ecuaciones más conocidas utilizadas en ingeniería petrolera.

En el tema de "Equilibrio termodinámico líquido-gas", se comenta con un punto de vista teórico, el desarrollo de los diversos métodos que permiten evaluar la constante de equilibrio, debido a que dicha constante nos facilita encontrar la distribución de un componente en un sistema heterogéneo. Adicionalmente se escribe la razón y la "limitación" de las diferentes representaciones gráficas que se utilizan.

Por último en "Consideraciones teóricas de aplicación", se trata de dar una visión amplia de cómo utilizar en forma conjunta los conceptos desarrollados en los temas anteriores.

Uno de los objetivos principales del presente trabajo es plantear la gama de conocimientos que involucra el estudio de sistemas de hidrocarburos en equilibrio termodinámico, con el fin de evitar que el profesionalista no ignore el origen y las limitaciones de los conceptos que se manejan en la industria, optimizando su aplicación, para un aprovechamiento adecuado del petróleo.

CAPITULO II.- *IMPLICACIONES DEL USO DE LA REGLA DE FASES DE GIBBS EN EL COMPORTAMIENTO DE FASES.*

*INTRODUCCION:*

El método de caracterización utilizado en mezclas de hidrocarburos, se basa en el comportamiento volumétrico de sistemas multicomponentes bajo diferentes condiciones de presión y temperatura, generándose con esto, diversos valores de relación presión-volumen-temperatura en un sistema de composición constante, obteniéndose de esta manera lo que se conoce como diagrama de fases. Esto nos permite dar una clasificación inicial a los fluidos que contiene un yacimiento y por ende al yacimiento mismo.

La finalidad del presente capítulo es el de explicar los diferentes fenómenos que ocurren en diversos sistemas de hidrocarburos conocidos, desde la perspectiva dada por la regla de fases de Gibbs.

### CONCEPTOS BASICOS:

Se define como sistema a cualquier porción del universo aislado en un recipiente inerte, con el fin de estudiar el efecto de las diversas variables sobre él. Un sistema cerrado es aquél que no intercambia materia con sus alrededores pero sí energía; en cambio un sistema abierto será aquél que sí tiene un intercambio de energía y de materia. Además un sistema puede ser homogéneo cuando contiene únicamente una fase, mientras que uno heterogéneo contiene más de una.

Se llama fase a la porción homogénea de un sistema físicamente diferenciable; si en un sistema coexisten "hielo", líquido y vapor, cada fase o porción puede ser continua como líquida o gaseosa o como masa de cristales.

Las fases presentes en un sistema podrán ser sustancias puras o soluciones de éstas. Una solución verdadera está definida como una mezcla físicamente homogénea de dos o más sustancias. Esta definición no señala restricción sobre la cantidad relativa de constituyentes y en consecuencia una solución puede ser líquida, gaseosa o sólida y variar de composición.

Este último hecho excluye, como es natural, a los compuestos puros (como el agua, cloruro de sodio, etc.), debido a que en estos existe una relación fija y definida entre los constituyentes.

Cuando se dispersan íntimamente a nivel molecular varias sustancias que no reaccionan entre sí, se obtiene una mezcla o solución a la cual se le llama disolución. Conviene referirse a la sustancia que se disuelve como soluto y aquella en la que se realiza la disolución como solvente. Tanto el solvente como el soluto pueden ser gases, líquidos o sólidos.

Cuando una solución contiene, a una temperatura dada, tanto soluto como puede disolver se dice que es saturada; cuando tiene una cantidad menor de soluto se le denomina no saturada o bajosaturada, o por lo contrario contiene una cantidad mayor de soluto, se le llama sobresaturada o supersaturada. Este último tipo de solución existe por deficiencia de solvente, dada por una variación en la temperatura y/o la presión, siendo sumamente inestable debido a que la cantidad de soluto en exceso tiende a disgregarse, esto es, a separarse de la solución.

La cantidad de sustancia que se disuelve o la solubilidad de una sustancia en otra, depende de la naturaleza química del soluto y del solvente además de la temperatura y de la presión que existe en el sistema; al fenómeno por el cual las moléculas o iones de un soluto se hallan circundados de un modo estable por moléculas del disolvente se le denomina solvatación.

El grado de solubilidad presente en una solución depende directamente de la afinidad química de los componentes, es decir, de su semejanza química a nivel enlace molecular. En sustancias muy próximas químicamente, en su estructura molecular como el alcohol y el agua, se mezclan y se disuelven entre sí en todas las proporciones sin límite de saturación, por lo que dice que tales sustancias son miscibles. Cuando las sustancias no son afines químicamente no se disuelven entre sí en cualquier proporción, dicién-

dose que son inmiscibles. Dentro de los extremos de la solubilidad, mencionados, existe un tercer tipo, el cual ocurre cuando un solvente es capaz de disolver una cantidad limitada de soluto y a la vez este soluto puede disolver una cantidad de la otra sustancia, en consecuencia en ciertas proporciones de una u otra de las sustancias, se puede obtener una solución totalmente miscible, sin embargo, cuando se tienen concentraciones fuera de los límites de saturación, se forman dos capas de soluciones, en tales condiciones se dice que las sustancias son parcialmente miscibles. Lo anterior acontece solamente en líquidos, un caso típico se presenta cuando se disuelven éter y agua, el éter puro disuelve cierta cantidad de agua para formar una solución saturada de agua en éter, mientras que el agua disuelve una cantidad limitada de éter dando una solución saturada de éter en agua, por lo que en proporciones adecuadas de uno u otro de estos líquidos se puede obtener una solución miscible, pero cuando se toman proporciones fuera de los límites de saturación de una de ellas se forman dos capas, una constituida de una solución de éter en agua y otra de agua en éter.

En el caso de gases, éstos son miscibles en cualquier proporción y forman soluciones gaseosas cuyas propiedades resultan aditivas y además cuando la presión total a que están sometidas no es muy grande se rigen por la ley de Dalton y para el volumen por la ley de Amagat.

De lo anterior surge la siguiente clasificación para los distintos tipos de soluciones "líquidas" (gases licuados y/o líquidos):

1.-Completamente miscibles:

- a.-Zeotrópicas; separables por destilación fraccionada, esto es, mediante el proceso de destilación del petróleo o del aire líquido.
- b.-Azeotrópicas; mezclas de punto de ebullición constante, esto es, inseparables por destilación fraccionada.

2.-Parcialmente miscibles.

3.-Inmiscibles.

El estado termodinámico es la descripción completa de la condición de un sistema en un instante a través de sus propiedades termodinámicas, es decir, el estado de un sistema queda identificado por el conjunto de valores que tienen las propiedades termodinámicas en ese instante. Por un estado estable o permanente, se entiende que es aquel en el que todas las propiedades del sistema permanecen constantes. Un Proceso ocurre cuando el sistema pasa de un estado termodinámico a otro.

Una propiedad termodinámica es cualquier característica o atributo del sistema que puede evaluarse cuantitativamente en observación directa o indirecta. Las propiedades dependen exclusivamente del estado o condición física del sistema, siendo independiente de la trayectoria por medio de la cual se haya alcanzado ese estado, por eso se dice que las propiedades son "funciones puntuales".



Las propiedades termodinámicas de un sistema se pueden clasificar en:

- a) Extensivas: Son aquellas que dependen de la cantidad de sustancia del sistema, por ejemplo; la masa total, el volumen y la energía, entre otras.
- b) Intensivas: Son las que no dependen de la cantidad total de la sustancia (es decir de la masa), como la densidad, el índice de refracción, presión, temperatura, volumen específico, etc.

Si el valor de una propiedad extensiva se divide entre la masa del sistema, la propiedad resultante se conoce como propiedad específica, la cual es una propiedad intensiva; por ejemplo al dividir el volumen entre la masa del sistema se obtendrá el volumen específico cuyo recíproco es la densidad.

En ausencias de fuerzas electromagnéticas, las propiedades extensivas de una sustancia dependen de dos de tres variables (presión, temperatura y volumen), debido a que en un principio se supone que el sistema posee una ecuación que relaciona a la presión, temperatura y volumen; esto hace que una de las variables resulte dependiente, eligiéndose por facilidad a la presión y la temperatura como las variables (termodinámicas) independientes. Por otra parte, cuando el número de moles ( $n$ ) es constante, las propiedades extensivas en un sistema dependen únicamente de la presión y de la temperatura, que por definición son independientes de  $n$ , y de aquí, que la presión y temperatura sean las únicas variables independientes consideradas.

La composición de una fase se suele expresar tomando como base al peso o al volumen, ahora bien las composiciones que se expresan en base al peso son independientes de la temperatura y la presión.

Las expresiones más comunes de concentración en función del peso, en una solución, son las siguientes:

a).-Porcentaje en peso: dada por la fracción de sustancia en peso, disuelta expresada como: peso de soluto/100g de solución.

b).-Fracción molar : es el número de moles de un constituyente en particular en la mezcla dividida por el número total de moles presentes, esto es ;

$$\text{Fracción molar de A} = \frac{\text{Moles de un componente A}}{\text{Moles totales presentes}}$$

c).-Molalidad : se define como el número de moles de sustancia disuelta (soluto) por 100g de solvente.

d).-Molaridad : es el número de moles de soluto por litro de solución ( o disolución).

### REGLA DE FASES DE GIBBS:

Todos los cambios existentes en la naturaleza se deben a la tendencia de los sistemas por alcanzar una condición de máxima estabilidad o equilibrio ante la acción de cualquier variable externa a los mismos.

En 1876 Gibbs estableció por vez primera que hay una relación fija entre el número de grados de libertad, de componentes y fases presentes en un sistema. Esta relación es conocida como Regla de Fases, en donde se especifica que en un sistema en equilibrio, el número de fases (F), el número de componentes (C) y el número de grados de libertad o variancia (L) se relacionan por la fórmula:

$$F + L = C + 2$$

en donde con el nombre de variancia o grados de libertad significa el número mínimo de variables independientes (tales como la presión, temperatura, concentración) que deben especificarse a fin de definir las variables (o propiedades) restantes del sistema. Para especificar sin ambigüedad una propiedad en un sistema o solución es necesario establecer la temperatura, presión y composición que corresponde al valor único de esa propiedad.

Lo anterior queda descrito en el Principio de reproducibilidad de los estados que enuncia que una vez que se hayan evaluado los valores de las variables independientes de un sistema con respecto a una dependiente (una propiedad), el estado de la misma queda determinada y solo bastará fijar a las variables independientes un valor para repetir así mismo el valor correspondiente de la propiedad en cuestión.

### DEDUCCION DE LA REGLA DE FASES:

Al considerar un sistema de C componentes en el que existen F fases presentes, se tiene que, para definir la composición de cada fase es necesario especificar la concentración de los (C-1) constituyentes puesto que el otro restante queda definido por diferencia, con respecto a los primeros. Al tener F fases presentes, el número total de variables de concentración será F(C-1), que junto con la temperatura y la presión constituyen un total de (F(C-1)+2) variables; las cuales para definir las debemos disponer de un (F(C-1)+2) número de ecuaciones y además considerar que el equilibrio entre las diversas fases de un sistema es posible, sólo si, la energía libre molal parcial de cada constituyente de una fase es igual a la del mismo constituyente en cada una de las fases restantes. Como la energía libre molal parcial de un constituyente es función de la presión y la temperatura y hay además (C-1) variables de concentración, se deduce entonces que la condición de equilibrio permite tener una ecuación de entre las de cada constituyente distribuido entre dos fases cualesquiera. Por lo que al existir F fases, dispondremos de (F-1) ecuaciones para cada constituyente, y para C constituyentes habrá C(F-1) ecuaciones; si el número es igual al número de variables, el sistema queda completamente definido, sin embargo, no es el caso general y el número de variables excede al de ecuaciones en L, donde;

$$\begin{aligned} L &= \text{Número de variables} - \text{Número de ecuaciones} \\ &= F(C-1)+2 - C(F-1) \\ &= C-F+2 \end{aligned}$$

acomodando términos se tiene;

$$L+F=C+2$$

..... II.1

Al hacer esta derivación se ha supuesto que cada componente se encuentra en cada una de las fases, de no ser así y faltase en una de ellas, el número de variables de concentración disminuye en uno, pero a la vez lo hace también el número posible de ecuaciones, de aquí que el valor (C-F), y por lo tanto L permanece constante, no importando si cada constituyente se halla presente o no en todas las fases. Así la regla de fases no presenta restricciones por suposiciones hechas, y su validez es absolutamente general, con tal que exista equilibrio termodinámico en el sistema.

El valor principal de la ecuación II.1 está en la obtención de diversos tipos de gráficas, en donde se representan las condiciones de equilibrio existentes en sistemas heterogéneos.

#### *EQUILIBRIO TERMODINAMICO:*

Un sistema se encuentra en equilibrio termodinámico cuando no puede modificar su estado en forma espontánea. El equilibrio termodinámico o verdadero implica que el sistema se encuentre en equilibrio térmico, mecánico y químico. Se tendrá un equilibrio metaestable cuando el sistema se encuentra en un equilibrio termodinámico, pero no así en el estado más estable que puede alcanzar. Ambos estados de equilibrio se alcanzan sin que importe el proceso seguido para lograrlo.

Los equilibrios termodinámicos se clasifican en dos grupos:

- a).-Los homogéneos : Son los que se establecen en un sistema en el cual solo existe una fase.
- b).-Los heterogéneos: Es aquél que ocurre en un sistema con más de una fase.

En un sistema heterogéneo se tendrá equilibrio termodinámico, cuando se establezca una condición dinámica, en donde las partículas individuales dejan una fase(s) para entrar a otra en forma constante, presentándose en este caso un equilibrio dinámico; además las proporciones relativas de los componentes determinan la "posición" (o condición) de equilibrio, lo cual puede desplazarse al cambiar las condiciones o el valor de las variables independientes, por lo tanto un sistema en equilibrio representa una condición de reversibilidad en un sistema cerrado.

#### *RELACIONES DE EQUILIBRIO PVT (Presión-Volumen-Temperatura):*

El primer dato de relaciones de equilibrio o relaciones PVT de una sustancia fue obtenida por Andrews en 1861 con el Dioxido de carbono, midiendo para ello la variación del volumen del  $\text{CO}_2$  con respecto a la presión a diferentes temperaturas.

En la figura II.1, se indican las líneas isotermas (líneas P-V a diferentes temperaturas), además de las distintas áreas que indican las condiciones en que el  $\text{CO}_2$  está en una fase y además de remarcar en donde puede coexistir en estado líquido y gaseoso. De esta manera se demostró la existencia de lo que se denominó punto crítico.

Para una mejor entendimiento de los diagramas de equilibrio de fases o relaciones de equilibrio PVT y de un uso adecuado de la terminología empleada, aplicaremos la regla de fases para diversos sistemas conocidos, considerando para ello la presencia de un tipo único de estado sólido, a causa de la gran diversidad de arreglos cristalinos existentes.

#### A) SISTEMAS DE UN COMPONENTE:

Al analizar el sistema "agua" nos encontramos que los tres estados probables que se puede presentar son: sólido, líquido y vapor, por lo que en el sistema pueden presentar una, dos o tres fases en equilibrio las cuales pueden estar involucradas en tres equilibrios bifásicos (líquido-vapor, sólido-líquido, vapor-sólido) y un equilibrio trifásico (líquido-vapor-sólido).

Al usar la regla de fases para un compuesto,  $C=1$ , se tiene que:

- a) Para  $F=1$  ;  $L=2$ , le corresponde un sistema BIVARIANTE.
- b) Para  $F=2$  ;  $L=1$ , le corresponde un sistema un sistema MONOVARIANTE.
- c) Para  $F=3$  ;  $L=0$ , le corresponde un sistema un sistema INVARIANTE.

Cuando el sistema es bivariante existen dos grados de libertad y se eligen a la temperatura y a la presión como variables independientes, la regla de fase predice que ambas deben quedar establecidas para definir la condición de equilibrio, por lo que se deduce entonces, que en un diagrama Presión-Temperatura cada fase ocupa una área y como son tres fases que pueden existir en el mismo, se infiere que existen tres áreas en la gráfica, una para cada fase.

Por otra parte, cuando dos fases están en equilibrio, la regla de fases nos indica que el sistema es monovariante, esto es, para cada valor de temperatura elegida le corresponde un valor de presión o viceversa, por lo que el sistema queda definido en función de una sola variable, lo cual determina una línea o curva de equilibrio entre las fases.

Una inspección en los equilibrios del sistema nos indica que los datos necesarios para la construcción de una gráfica P-T serán: a) una curva de presión de vapor (líquido-vapor) o línea de saturación, b) una curva de sublimación (Sólido-vapor), c) una curva de fusión (sólido-líquido), d) un punto de equilibrio triple (sólido-líquido-vapor).

Para comprender lo anterior, se considera una celda en la cual se encuentra aislado un líquido; si se le hace un determinado vacío o se deprime a temperatura constante, el líquido se evaporará en parte y ejercerá

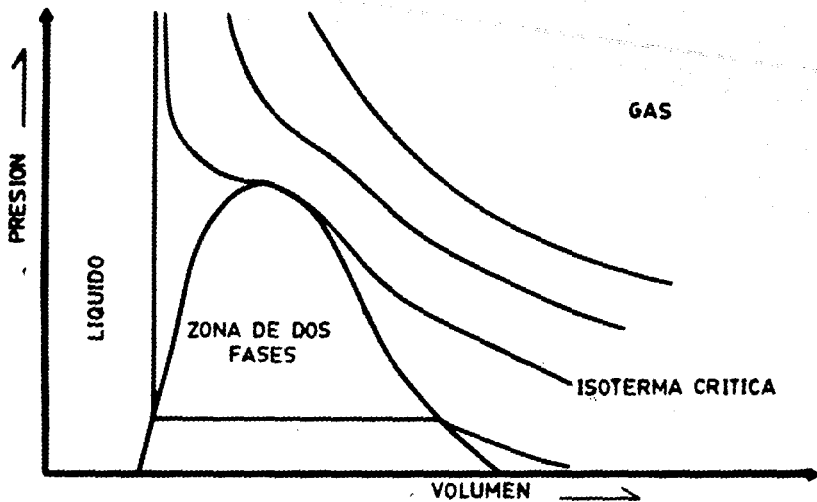


Figura II.1 ISOTERMAS DE  $\text{CO}_2$ .

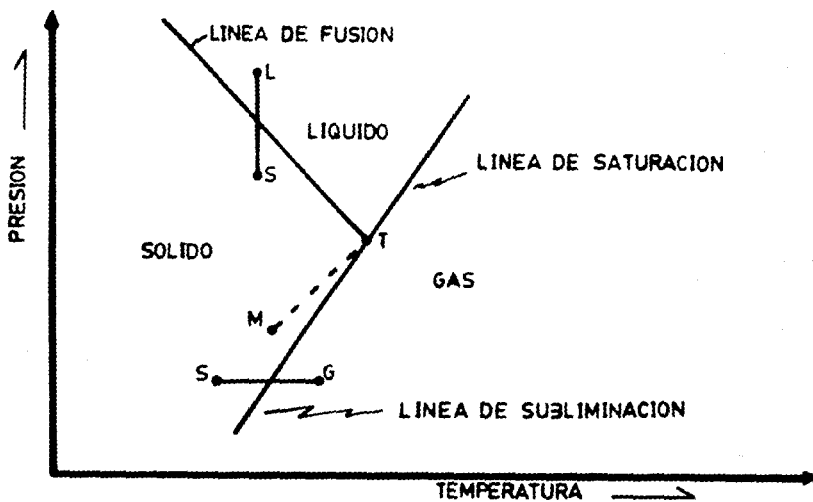


Figura II.2 LINEAS DE EQUILIBRIO.(esquemático)

una presión análoga a la de un gas, pudiéndose observar que se establece equilibrio entre estas fases. El valor de la presión que ejerce el gas es característica para cada sustancia o solución y es constante a una temperatura dada, a esta presión se le conoce como presión saturada de vapor o de saturación.

A medida que se le incrementa la temperatura a la celda, el líquido se evapora más, provocando un incremento en la presión. Además en todas las condiciones de equilibrio que se presente existe un límite definido de demarcación o menisco entre las fases, la cual se hace indefinida y desaparece al alcanzar una temperatura específica; a esta temperatura las propiedades del líquido y del vapor se hacen idénticas y no hay distinción entre ambas fases. Un sistema en esta condición de equilibrio, se encuentra en el punto crítico y como consecuencia la temperatura, la presión y el volumen correspondiente en ese punto, se le conocen respectivamente como temperatura, presión y volumen críticos; estos valores son constantes y característicos para cada sustancia o solución, denominándose como consecuencia de ello constantes críticas.

Al calentar la celda ligeramente por encima del punto crítico no hay evidencia de que exista líquido y ese estado se conservará independientemente de cuanto se caliente o cuan sea la presión. A la máxima temperatura a la que coexisten la fase líquida y gaseosa se le denomina cricondenterma y solamente en sistemas monocomponentes le corresponde al valor de la temperatura crítica.

Los fenómenos críticos son reversibles, es decir, al cambiar las coordenadas termodinámicas del sistema correspondiente a este estado de equilibrio se tendrá también una variación en el estado físico del sistema, el cual se manifestará nuevamente al retomar los valores de presión y/o temperatura originales.

Si se ubican, en un diagrama P-T, las coordenadas termodinámicas de la línea de saturación, y se varían la presión y/o la temperatura para subenfriar cuidadosamente al sistema, se observará que en el líquido se crea un equilibrio llamado metaestable; en tales condiciones de laboratorio, se prolongaría una línea hipotética de equilibrio entre un líquido subenfriado y una fase gaseosa. Este fenómeno es difícil que se presente en la naturaleza, por lo general al enfriarse un líquido en presencia de su vapor obtendremos un sólido y como consecuencia, tendremos, un valor único de presión y temperatura en donde estarán en coexistencia un sólido, un líquido y un vapor; a este punto se le denomina punto triple, por lo tanto el sistema que lo "contiene" se vuelve invariante como se deduce de la regla de fases. Al decrecer la temperatura desaparecen la fase líquida y la gaseosa, conservándose así la fase sólida, además si se aumentan la temperatura a presión constante (proceso S-G) se presentará un valor de temperatura que junto con la presión conformarán una coordenada de la línea de sublimación o de equilibrio sólido-gas, por lo que esta línea de equilibrio converge en el punto triple. Al ubicarse nuevamente en el estado sólido, se verá que al aumentar la presión a temperatura constante (proceso S-L) se tendrá de igual forma una coordenada termodinámica de la línea de equilibrio sólido-líquido o línea de fusión, la cual parte o converge en el punto triple, figura II.2.

Por otra parte al elegir a la presión y al volumen como variables independientes, se observa en una gráfica Presión-Volumen; tres áreas, una para cada fase y además de tres áreas de coexistencia entre las diversas fases como se muestra en la figura II.3.

Al centrarnos en las coordenadas termodinámicas que marcan la existencia de la fase líquida y la fase gaseosa y el área de equilibrio entre ellas, denominado domo de vapor en el diagrama P-V, tendremos que el área bajo de la curva de saturación ACB se conoce como región húmeda, y a la mezcla de líquido y vapor en esta región, como vapor o gas húmedo.

La línea AC corresponde a los estados de líquido saturado o curva de burbujeo y a la línea CB a los estados de vapor saturado o curva de rocío. El punto C es el punto crítico y corresponde a la máxima presión a la que coexisten las dos fases (o cricondenbara). A presiones mayores a la presión crítica, solamente, una fase puede existir, ya sea en forma gaseosa o líquida. Por otra parte un sistema en estado líquido se le denomina líquido subenfriado o líquido comprimido, y en estado gaseoso se le denomina vapor sobrecalentado.

Al construirse un diagrama tridimensional P-V-T, figura II.4, se puede comprender la existencia de n puntos triples, al relacionar simplemente la presión, el volumen y la temperatura.

#### *SISTEMAS MULTICOMPONENTE:*

En especialidades de estudio como la termodinámica, la fisicoquímica, etc. y como consecuencia de ello en la industria petrolera se utiliza el término de sistema(s) multicomponente, los cuales son sistemas constituidos por dos o más componentes.

#### *B) SISTEMAS DE DOS COMPONENTES:*

Para un sistema de dos componentes,  $C=2$ , la regla de Gibbs toma la siguiente expresión:

$$F + L = C + 2 = 4$$

En donde los grados de libertad L puede tener un valor de 1, 2 o 3; para representar gráficamente estas variables, se requiere el uso de diagramas tridimensionales los cuales resultan complicados, para evitar las complicaciones de este tipo de gráficas frecuentemente se da un valor fijo a determinadas variables y entonces se estudia la variación de las restantes. Algunos autores denominan a este procedimiento como la regla de fases condensada, la cual se escribe como;

$$F + L' = C + 2 - R'$$

donde  $R'$  es el número de grados de libertad a los que se le da un valor constante (con un propósito práctico),  $L'$  es el número de grados de libertad restantes con los cuales se definirá el estado termodinámico del sis-

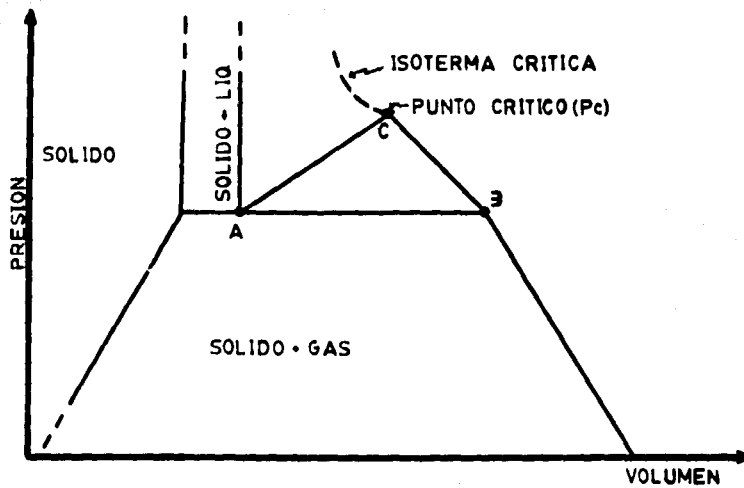


Figura 11.3 DIAGRAMA PRESION Vs VOLUMEN.

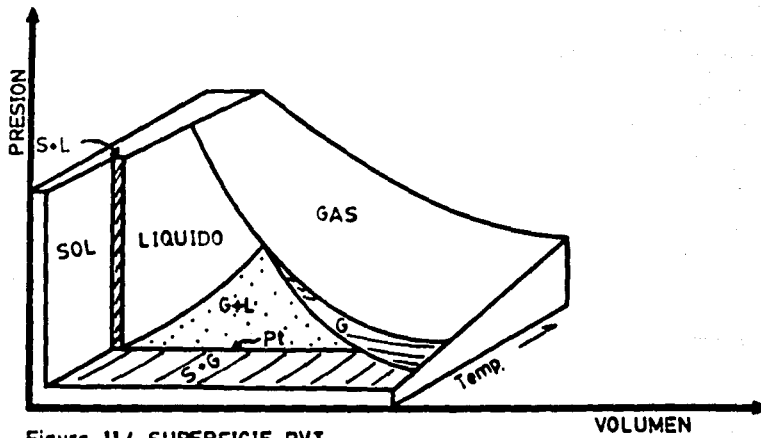


Figura 11.4 SUPERFICIE PVT.



tema. Esta variante de la regla de fases es de gran utilidad en el estudio y análisis de sistemas multicomponentes. Ya que la regla de fases general nos dice que al tener una fase líquida o gaseosa F es igual a 1, y para un sistema de dos componentes tendrá una variancia (L) igual a 3, con lo cual se puede obtener un diagrama tridimensional, empleando para ello a la presión, temperatura y la composición como ejes en la misma, figura II.5

En la figura anterior, se corrobora que al aplicar la regla de fases general, en una región de dos fases, se tendrá una variancia (L) igual a 2, por lo que una de las variables independientes debe fijarse, permitiendo crear una área correspondiente de la misma región. Para evitar las dificultades generadas en la configuración y análisis de una figura tridimensional se utiliza la regla de fases condensada, la cual nos indica que para el caso de una fase, se le debe asignar a una de las variables independientes un valor fijo, teniendo entonces un valor de R' igual a 1; supongamos que se toma a la temperatura como constante lo cual nos permitirá tener una "variancia" (L') igual a 2, con lo cual se genera un diagrama de presión Vs composición<sup>2</sup>; ahora bien para delimitar la región de dos fases se debe considerar un valor L' igual 1, como nos lo indica la regla de fases condensada.

Al analizar una solución zeotrópica resulta que las propiedades de ésta, son una combinación de las propiedades de sus componentes así como de la cantidad o concentración en que estos estén presentes, se tiene por ejemplo que el punto de ebullición a presión constante estará situado entre la temperatura de los puntos de ebullición de los componentes puros, figura II.6, de igual manera sucederá con la temperatura crítica la cual estará situada entre la temperatura crítica de los componentes puros.

Un tratamiento similar al considerado en sistemas de un sólo componente, se le da a la región de dos fases para sistemas zeotrópicos de dos componentes.

En la zona de dos fases de los diagramas P o T Vs composición; se trazan ya sea isotermas en el caso de que se haya elegido la presión como la variable fija o isobaras cuando haya sido la temperatura, figura II.7, el trazo abc se le nombra línea de reparto y conecta las "regiones" de la fase líquida (c) con la fase de vapor (a), se puede observar que a una presión y una concentración definida en la composición global, le corresponde el punto b; en consecuencia el sistema estará formado por vapor de composición "a" en equilibrio con el líquido de composición "c" pudiéndose calcular la razón entre las cantidades presentes de líquido y vapor, mediante la siguiente expresión:

$$L_f = \frac{\text{cantidad de vapor}}{\text{cantidad de líquido}} = \frac{\text{longitud bc}}{\text{longitud ab}}$$

1.- Para comprender la dificultad del análisis de una figura tridimensional se debe recordar que el eje de la composición nos da un rango de valores de las diferentes combinaciones de composición del sistema.

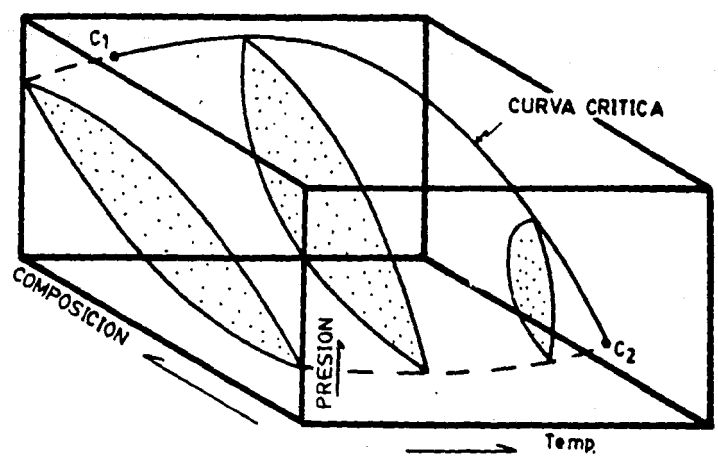


Figura 11.5 SISTEMA DE COMPOSICION DEFINIDA.

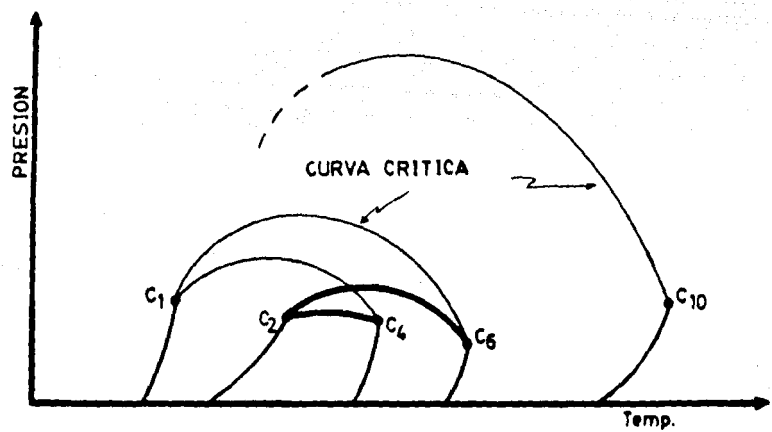


Figura 11.6 PUNTOS CRITICOS EN MEZCLAS BINARIAS.

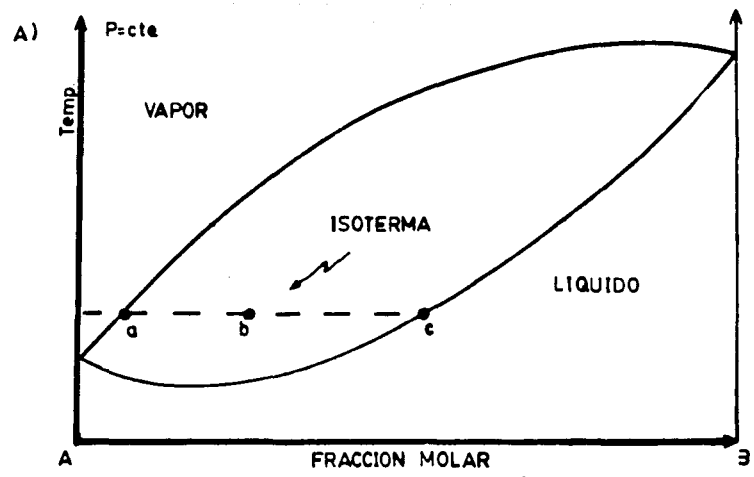


Figura 11.7a DOMO DE VAPOR, T vs COMPOSICION.

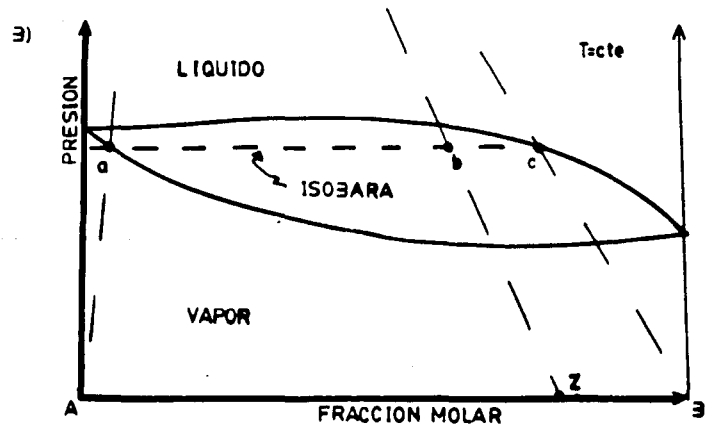


Figura 11.7b DOMO DE VAPOR, P vs COMPOSICION.

Los datos necesarios, se pueden obtener mediante una construcción geométrica: únase A con "a" y B con "c" prolongando hasta intersectar, trácese una línea que pase por el punto de intersección y el punto "b" hasta cortar con el eje AB o de composición en un punto de composición Z, ver figura II.7.b.

Por triángulos semejantes se tiene;

$$\frac{AZ}{ZB} = \frac{ab}{bc} = \frac{\text{cantidad de líquido}}{\text{cantidad de vapor}}$$

### C) SISTEMAS DE TRES COMPONENTES:

En sistemas de tres componentes,  $C=3$ , la regla de fases nos indica lo siguiente:

$$L = C + 2 - F = 5 - F$$

en donde el número máximo de grados de libertad será de cuatro y esto sucede cuando el sistema presenta una fase, por lo que se tendrán cuatro variables independientes: presión, temperatura y la concentración de dos componentes. El número máximo de variables independientes nos representa una dificultad para graficar los diferentes equilibrios de fases, por lo que para allanar dicha dificultad se aplica la regla de fases condensada, con lo cual se mantiene fijo el valor de la presión y la temperatura, por lo que se tiene una variancia fija ( $R'$ ) igual a 2; como consecuencia el número de grados de libertad  $L$  se reduce en dos, por lo que la regla de fases se modicada como;

$$L' = 5 - F - R' = 3 - F$$

Como el número máximo de fases que se pueden presentar en forma simultánea son tres, se opta, por utilizar un método de representación gráfica en donde una área nos indica de nuevo divariancia, una línea monovariancia y un punto invariancia. De los diversos "esquemas" que existen para representar esto, se ha impuesto el método de triángulo equilátero sugerido por Stokes y Roozeboom, y en el cual al involucrarse la temperatura da un diagrama prismático, figura II.8, en donde las variables de concentración se representan en los ejes triangulares y la temperatura en el eje vertical, considerando que la configuración de la misma se realiza a presión constante.

Considerando una sección horizontal del prisma equilátero, a partir de un punto situado en el interior del diagrama triangular, sea P, se pueden trazar tres líneas PO, PT y PR, que sumadas en sus longitudes nos da la longitud de un eje, esto resultado de las cualidades geométricas del triángulo equilátero, por lo que;

$$PO + PR + PT = AB = AC = BC = 1 = 100\%$$

en donde la longitud del eje se considera como la unidad o 100%, cada vértice del triángulo representa un 100% del componente que se le asigne, es-

PRESION CTE.

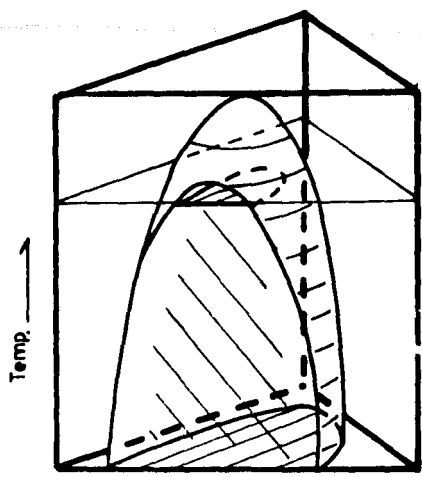


Figura II.8 DIAGRAMA PRISMATICO.

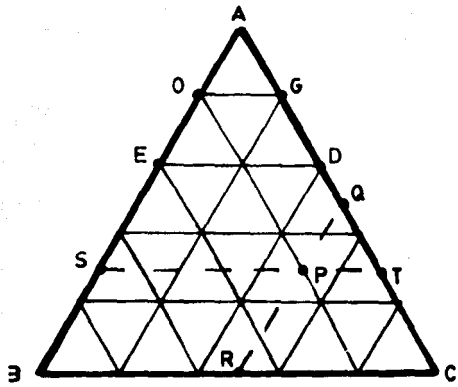


Figura II.9 DIAGRAMA TRIANGULAR.

to es, un 100% de A, un 100% de B y un 100% de C respectivamente. Cada lado representa una mezcla binaria y los puntos del interior del triángulo representan todas las composiciones ternarias posibles, figura II.9. En el punto P el porcentaje del compuesto A está dado por la longitud de PR, el compuesto B dado por la de PT y el compuesto C por la de PO.

Algunas relaciones y propiedades implícitas en los diagramas triangulares son las siguientes :

a).- El punto D representa una mezcla de A y C tal que:

$$\frac{\text{Cantidad de A}}{\text{Cantidad de C}} = \frac{DC}{DA}$$

En la figura, el punto D corresponde al 60% del componente A y el 40% del componente C. De manera análoga, el punto E representa el 60% de 60% de A y el 40% de B.

b).- Una línea paralela a uno de los lados del triángulo representa un porcentaje para un componente, el cual correspondera a la "cúspide" de la "piramide" generada. De esta forma todos los puntos de la recta DE corresponde a las mezclas con 60% de A y cantidades variables de B y de C. De forma semejante la recta FG representa todas las mezclas que contienen 20% de C.

Las rectas DE y FG se cortan en el punto H, el cual le corresponde una mezcla que contiene 60% de A, 20% de C y por ende un 20 % de B, esto debido a que ;

$$A+B+C=100\%=1$$

c).- Para poder representar la composición de una mezcla en un punto ubicado dentro del triángulo equilátero, por ejemplo una mezcla que contiene 50% de C y 30% de A, se observar que;

- Sobre los ejes que confluyen en C (AC y BC), representar el 50% de C en dichos ejes, y unir los puntos (Q y R), mediante una recta.
- Los puntos que sobre los ejes que confluyen en A (AC y AB), representan el 30% de A en dichos ejes, y unir los puntos (S y T), mediante una línea.

El punto (P) originado por la intersección de las líneas antes trazadas (QR Y ST) representan la composición deseada.

d).- Una recta que pase por un vértice del triángulo representa todas las mezclas en las que dos componentes se encuentran en proporciones constantes. Así en la figura II.10 se puede observar que el punto (X) ubicado en el eje AB representa una mezcla de A y B en proporciones dada por  $B_0 : aA$ . Por lo que cualquier punto de la recta CX corresponde a una mezcla ternaria, en consecuencia la recta representa la disolución de una mezcla inicial X en el componente C puro, mientras que la recta YX representa la eliminación progresiva de C a partir de una mezcla ternaria de composición fija(Y).

Los sistemas ternarios pueden formar diversos tipos de soluciones, de las cuales, las más usuales son las siguientes:

- 1.- sistemas de tres líquidos con miscibilidad parcial (en un sistema ternario resulta relativamente raro que sea completamente miscible lo más común es encontrar miscibilidad parcial en uno, dos o tres pares de líquidos y/o pseudolíquidos, como se ha observado en estudios realizados (en recuperación secundaria));
  - a) Formación de un par de líquidos parcialmente miscibles.
  - b) Formación de dos pares de líquidos parcialmente miscibles.
  - c) Formación de tres pares de líquidos parcialmente miscibles.
- 2.- Sistemas eutécticos ternarios incluyendo la formación de compuestos (una mezcla eutéctica es aquella que bajo ciertas proporciones de composición, ninguna otra mezcla de los componentes tiene un punto de congelación más bajo).
- 3.- Soluciones acuosas de sales .

De la clasificación anterior se prestará especial atención en su concepto general solo a sistemas ternarios parcialmente miscibles .

Ahora bien, considérese un sistema ternario en donde dos de los tres componentes son parcialmente miscibles (B y C) y el componente restante (A) es miscible con los dos primeros, figura II.11, dentro de los rangos de composición de BE y de CF en las mezclas de B y E se forman soluciones miscibles, esto es, cuando la composición global queda fuera del área formada por las dos fases líquidas, se tendrá una solución homogénea de los tres componentes. Se puede observar entre los puntos E y F, los cuales designan las composiciones de las dos fases líquidas respectivamente, que el sistema se disgrega en dos fases líquidas con distintas proporciones y que el punto G

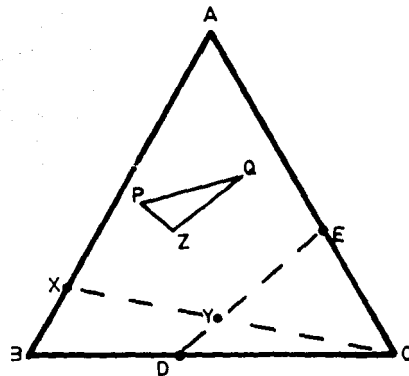


Figura 11.10 RELACIONES DE MEZCLA.

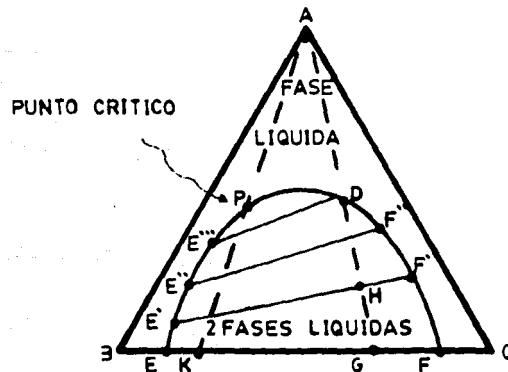


Figura 11.11 SOLUCION PARCIALMENTE MISCIBLE.



representa dos fases líquidas con una composición global dada, cuya relación esta dada por;

$$\frac{\text{Peso de la fase líquida con composición E}}{\text{Peso de la fase líquida con composición F}} = \frac{\text{GF}}{\text{GE}}$$

Al añadirse el componente A, las dos capas modifican su miscibilidad hasta obtener una solución única compuesta por los tres líquidos. Estas variaciones de miscibilidad producidas por las adiciones sucesivas de A en las mezclas correspondientes de B y C, se muestra en la recta GA.

Si la composición global del sistema es cambiada de G a H por adición de A, se verá un cambio en las composiciones de las dos capas las cuales se modifican de E y F hasta E' y F'. La línea E'F', formada por los pares de puntos de composición de las dos capas, pasa por el punto H conectando las composiciones de las dos capas en equilibrio, nombrándose a esta línea como de unión o línea de reparto.

Al continuar el proceso de adición de A, para obtener los puntos correspondientes de composición de las capas de líquidos, se observa que en uno de ellos, punto D, se obtiene una sola capa de composición global ubicada en la línea GA, en consecuencia la línea de reparto en el punto D nos indica que la composición de la capa más rica del líquido B (en el punto de completa miscibilidad) corresponde al punto E'''. La miscibilidad obtenida, es lograda mediante la desaparición de la solución más rica en B y no por coalescencia (o unión) de las dos capas en una sola; la miscibilidad completa por coalescencia se tendrá en el punto P, llamado punto crítico isotérmico o punto de doblez, en el cual las composiciones se hacen idénticas por lo que las dos capas se unen en una de composición constante, para este caso una mezcla de composición K a la cual se le fue agregando el líquido A.

La curva formada por los pares de puntos de composición de las dos capas líquidas (EF, E'F', etc.), configuran lo que se conoce como curva binodal (EPF). Ahora bien las parejas de puntos se irán desplazando según la adición del líquido A en el sistema, acortándose así las líneas y finalmente desvaneciéndose en el punto P: como el componente A no se distribuye en forma igual entre las dos capas, las líneas de reparto no son siempre paralelas entre si, ni al eje BC.

De acuerdo a la regla de fases condensada se puede variar dos concentraciones, si exceptuamos el área interior de la curva binodal (EPF), teniendo que el número de fases líquidas presentes es igual a dos y en donde solamente se tendrá un grado de libertad disponible; al elegir una composición en una de las fases se tendrá que todas las demás quedan establecidas. Por ejemplo si una de las fases tiene una composición de C en el punto F', la otra fase va a tener una composición constante en el punto E' en el extremo de la línea de reparto; como las soluciones F' y E' se rigen de acuerdo con la regla de fases, éstos puntos no pueden localizarse sobre ninguna otra recta. Lo anterior se corrobora al considerar que cualquier mezcla, como la ubicada en el punto H, compuesta por las mezclas de G y A (en donde G está dada por las mezclas E y F), tiene una composición

global fijada por la cantidad del líquido A presente, y es obtenidas mediante la siguiente relación:

$$\frac{\text{Peso de la mezcla A}}{\text{Peso de la mezcla G}} = \frac{\text{HG}}{\text{HA}}$$

esto es :

$$\text{HG:HA}$$

Como consecuencia solo se tendrá un punto en el sistema en el cual las dos fases resultan tener la misma composición, con lo que el sistema pasa a ser invariante. Este punto único resulta ser el punto crítico obtenido con respecto a un valor fijo de presión y temperatura constante.

Hasta ahora los diagramas mencionados, están referidos a una temperatura en particular y a una presión que suele ser la presión atmosférica, para evitar el manejo engorroso de varios diagramas obtenido a diferentes temperaturas (resultado de un trabajo experimental a nivel de laboratorio), es frecuente representar una familia de curvas binodales sobre un diagrama triangular único, figura II.12, en donde P1...P4 son puntos críticos.

El efecto de la solubilidad con respecto a la temperatura se ve reflejado en las figuras, en donde las curvas Binodales se van haciendo cada vez más pequeñas hasta desaparecer en un punto crítico de solubilidad máxima, en el caso de figura anterior, se refiere al caso de una mezcla binaria de componentes B y C. Por otra parte en la figura II.13, el sistema presenta una temperatura crítica, lo que origina la presencia de "curvas cerradas" en las cuales se presentan dos puntos críticos (P3 y P5), observándose que el punto crítico "máximo" corresponde a la cúspide del volumem representado en el diagrama prismático tridimensional.

#### APLICACION DE LOS DIAGRAMAS TRIANGULARES:

La preocupación en la elaboración de los estudios de recuperación o extracción líquido-líquido o líquido-gas, es el conocimiento de la forma en que se reparte un soluto entre dos fases, el cual se obtiene y se representa por medio de diagramas triangulares. Dentro de la industria petrolera se ha utilizado los diagramas equiláteros para el estudio tanto del desplazamiento micible así como del desplazamiento inmiscible, en dicha representación se llegan a considerar pseudocomponentes.

#### D) SISTEMAS CON MAS DE TRES COMPONENTES:

Siguiendo el orden llevado, el siguiente sistema a estudiar, es el constituido por cuatro componentes, al aplicarle la regla de fases a este tipo de sistemas, se tiene que;

$$L=C+2-F=4+2-6=0$$

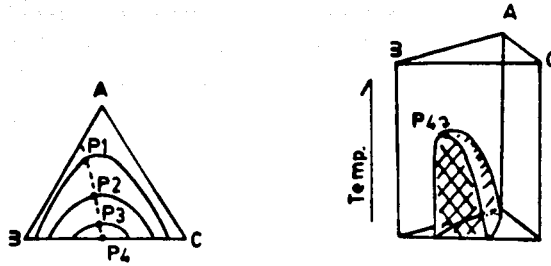


Figura 11.12 PUNTO CRITICO EN UNA SOLUCION BINARIA.

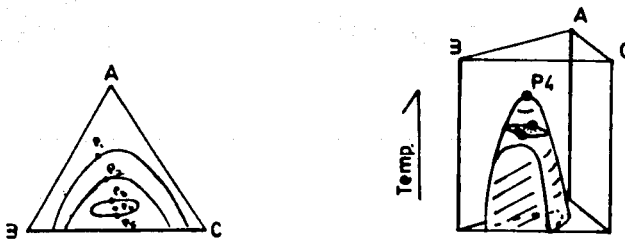


Figura 11.13 PUNTO CRITICO EN UNA SOLUCION TERNARIA.

así el número máximo de grados de libertad es de 5 y se presenta cuando el sistema contiene una fase, por lo que al utilizar la definición de variancia o grados de libertad se especifica un mínimo de 5 variables independientes a fin de definir al sistema. La representación geométrica de éste sistema es imposible bajo los términos de análisis anteriores. Para llevar a cabo dicha representación se debe aplicar la regla de fases condensada fijando un número determinado de variables independientes de un total de 5, ya que, como se ha visto hasta ahora basta tener dos grados de libertad  $L'$  para poder determinar completamente un sistema. Para tener una variancia igual a dos se debe determinar un número de  $R'$  el cual se deduce de la manera siguiente;

■ Considerando la definición de:

a) La regla de fases;

$$F + L = C + 2 \quad \dots \text{II.1}$$

b) Variancia "condensada";

$$L' = L - R' \quad \dots \text{II.2}$$

Se tiene que al despejar la variancia ( $L$ ), de la ecuación II.1 y sustituyendo en la ecuación II.2, obtenemos;

$$L' + R' = C + 2 - F$$

Como la variancia  $L'$  debe tener un valor de 2 y las fases presentes en el sistema es 1, nos queda que;

$$2 + R' = C + 2 - 1$$

esto es

$$\boxed{R' = C - 1}$$

El desarrollo anterior nos indica que para un sistema compuesto por cuatro componentes el valor de grados de libertad a fijar será de tres y para un sistema de 5 será de 4, etc, etc. Es decir con solo fijar la composición de  $(C-1)$  componentes del sistema sera suficiente para caracterizarlo, mediante cualquier relación de la forma  $P-T-\delta$ , en donde  $\delta$  corresponde a cualquier variable dependiente y/o propiedad que nos interesa conocer del sistema.

### CAPITULO III.- DESCRIPCION GENERAL DE LAS ECUACIONES DE ESTADO.

#### INTRODUCCION:

La inquietud de predecir cualquier propiedad termodinámica y poder así definir el estado termodinámico de un sistema se remonta a los primeros intentos realizados en el siglo XVII por el filósofo Inglés Robert Boyle<sup>1</sup>, quien intentó explicar en sistemas cerrados de gas la dependencia o interrelación existente entre el volumen ocupado por el gas con respecto a las condiciones ordinarias de presión y temperatura. Estos intentos junto con métodos experimentales posteriores coadyuvaron al desarrollo de ecuaciones en que se relacionan diferentes propiedades y posteriormente a definir los conceptos y las bases teóricas necesarias para la obtención de las llamadas "ecuaciones de estado", así se tiene por ejemplo que para dar "forma" a la ecuación de los gases ideales (o perfectos) fue necesario relacionar tres siglos de estudios y conocimientos acumulados, en los cuales fueron enunciadas las leyes necesarias para desarrollar dichas ecuaciones.

El presente capítulo se dedica al estudio de las diferentes relaciones e implicaciones consideradas para obtener lo que hoy se conoce como "ecuaciones de estado".

1. En 1662 Boyle enuncia su ley.

### CONSIDERACIONES BASICAS EN ECUACIONES DE ESTADO:

En base a lo visto en el capítulo anterior, se puede afirmar que al estudiar un proceso termodinámico podemos "olvidarnos" de los componentes que conforman un sistema, pero no así, de la cantidad de variables y de sus magnitudes que determina unívocamente el estado en que se encuentra el sistema.

Cabe recalcar que las propiedades o variables termodinámicas que se usan pueden ser de tres tipos, las cuales son las siguientes:

- a) propiedades observables ;  
presión, temperatura, volumen, etc.
- b) propiedades definidas por leyes ;  
energía interna, entropía, etc.
- c) propiedades definidas matemáticamente;  
densidad ,capacidad calorífica, etc.

La cantidad de parámetros o propiedades necesarios para determinar unívocamente el estado de un sistema dependen del grado de complejidad del sistema y por ende de su grado de libertad o variancia .

En un sistema en equilibrio termodinámico se observa que la variación de una propiedad provoca la variación de las otras, teniéndose en consecuencia una interrelación entre las propiedades del sistema. La dependencia funcional entre las propiedades es posible reflejarla por medio de diferentes tipos de ecuaciones.

Entre tales ecuaciones tienen gran importancia las "ecuaciones de estado" que interrelacionan la presión y la temperatura con algunas otras variables. La existencia de una "ecuación de estado" nos conduce a la caracterización unívoca del estado de los sistemas, la cual se realiza mediante el conocimiento de los parámetros de estado o variables independientes que hallan sido fijados (como consecuencia inmediata de su variancia). Como se vió en el capítulo anterior, en un sistema conformado por una mezcla homogénea de composición fija, solo se necesitan dos variables independientes para determinar el estado de dicho sistema, teniéndose por lo tanto que para una "masa" dada debe haber una correlación entre el volumen, la presión y la temperatura, de tal forma que si dos de ellas se fijan, la tercera queda determinada, lo cual podemos expresar de la forma siguiente;

$$F(P,V,T) = 0 \quad \dots\dots \text{III.1}$$

o también como:

$$V = f'(P,T) \quad \dots\dots \text{III.2}$$

Al tomar a la temperatura y a la presión como variables independientes, tenemos que en un cambio de estado del sistema, un fluido pasa de un estado de equilibrio correspondiente a los valores de Volumen, Temperatura y la Presión, a otro de valores infinitamente próximos  $V+dV$ ,  $T+dT$ ,  $P+dP$  y en consecuencia en ambos estados será válida la ecuación III.2.

por lo que se podrá calcular  $dV$  aplicando la fórmula de diferencial total;

$$dV = (\partial V / \partial T)_P dT + (\partial V / \partial P)_T dP \quad \dots\dots \text{III.3}$$

Los subíndices  $P$  y  $T$  indican la coordenada termodinámica que se mantiene constante. Además la derivada  $(\partial V / \partial T)_P$  representa el límite al cuál tiende, para  $T \rightarrow 0$ , la relación que existe entre un incremento de volumen  $\Delta V$  y el correspondiente incremento de temperatura  $\Delta T$  a presión constante. Por otra parte, se tiene que;

$$\beta = 1/V (\partial V / \partial T)_P$$

el cual expresa el coeficiente de dilatación térmica a presión constante. La derivada  $(\partial V / \partial P)_T$  conforma la expresión del coeficiente o módulo de compresibilidad isotérmica dada por:

$$k = - (1/V) (\partial V / \partial P)_T$$

Antes de deducir la forma de "relacionar" las propiedades observables resulta necesario conocer algunas consideraciones tanto teóricas como experimentales:

■ Mol ( $n$ ):

Un mol se define como el número de moléculas de oxígeno que hay en 32 gramos. En su forma general un mol es el número de átomos contenidos en el peso atómico relativo de cualquier elemento cuando el peso se mide en gramos o en libras (según el sistema de unidades utilizado). Por lo tanto 23 gramos de sodio contiene un mol o un mol de tungsteno pesa 183.86 gramos, así sucesivamente con los demás elementos o en defecto un mol es el número de moléculas contenidas en el peso molecular relativo de un compuesto, cuando el peso es medido en gramos o libras.

Al número de átomos o moléculas que constituyen un mol es de  $6.023 \times 10^{23}$  y se le nombra número de Avogadro. Al número moles se expresa mediante la siguiente relación;

$$n = m/M \quad \dots\dots \text{III.4}$$

en donde  $m$  es la masa en gramos o lb y  $M$  su respectivo peso molecular (expresado en lb/lb-mol o gr/gr-mol).

El volumen ocupado por un mol, obtenido a ciertas condiciones de presión y temperatura, se le denomina volumen molar ( $V_m$ ), el cual volumen se relaciona como sigue;

$$V_m = V/n$$

en donde  $V$  es la magnitud medida del volumen del mol( $n$ ).

■ Calor:

Es energía en tránsito de un sistema a otro y se define como la energía transferida debido a una diferencia en la temperatura entre dos

cuerpos o sistemas. el concepto de temperatura aparece en la medida en que es necesario establecer diferentes grados de calor.

■ Dilatación (expansión) térmica:

Un gas bajo ciertas condiciones aumenta de tamaño, se expande o dilata cuando es calentado, esta variación en el tamaño puede expresarse matemáticamente por medio de la siguiente ecuación:

$$w = w_0 \Delta t \quad \dots \dots \text{III.5}$$

en donde  $\Delta t$  es la diferencia o cambio de temperatura entre un punto  $t_1$  a  $t_2$ , mientras que  $w$  es la variación de una propiedad termométrica  $w$ . La constante  $\alpha$  se le denomina coeficiente de expansión o dilatación térmica.

Si consideramos al volumen como la propiedad termométrica  $w$ , al sustituirse en la ecuación III.5, ésta toma la siguiente forma;

$$V_2 - V_1 = V_1 \alpha (t_2 - t_1)$$

al considerar  $t_1 = 0^\circ\text{C}$ ,  $V_0 = V$  ( $t = 0^\circ\text{C}$ ), por lo que la ecuación queda como:

$$V_t - V_0 = V_0 \alpha t$$

despejando  $V_t$  y acomodando términos se tiene que;

$$V_0 = V_0 (1 + \alpha t) \quad \dots \dots \text{III.6}$$

Si se hubiese considerado la presión como una magnitud que varía, la ecuación III.6 quedaría como;

$$P_t = P_0 (1 + \alpha t) \quad \dots \dots \text{III.7}$$

Las ecuaciones III.6 y III.7 son en sí las leyes encontradas por Volta e independientemente por Charles y Gay-Lussac.

■ Temperatura:

La definición de la temperatura se basa en una cantidad física que describe el estado de un sistema o cuerpo, la cual es la misma para dos cuerpos en equilibrio térmico.

La existencia de la temperatura se "demuestra" aplicando el Principio de la Ley Cero que enuncia "cuando dos cuerpos A y B se encuentran en equilibrio térmico con un tercer cuerpo C, ambos se encontrarán entre sí en equilibrio térmico".

Lo anterior nos permite definir una ecuación que nos define la temperatura ( $t$ ) como;

$$t = f''(P_1', V_1') = f''(P_2', V_2')$$

por lo que se considera que la temperatura es sólo función de  $P$  y  $V$ .

La temperatura definida por la ley cero está relacionada en cierto sentido con nuestras ideas intuitivas de frío y calor, por lo que es deseable definir una escala de temperatura. Un procedimiento simple para hacer una



escala es referirse a una propiedad termométrica ( $w$ ) conocida, al hacerlo es posible hacer la escala directamente proporcional a  $w$ :

$$t(w) = \sigma w$$

en donde  $\sigma$  es una constante que se fija ya sea seleccionando un valor de temperatura para "un punto de referencia determinado" o escogiendo el tamaño de unidad de modo que se tenga un número determinado de unidades comprendidas entre dos puntos fijos.

Los dos puntos que son utilizados con más frecuencia son los puntos de congelación y de ebullición del agua, ya que estos se pueden reproducir en cualquier momento y lugar, al dividir este intervalo se construye una escala, con lo cual cualquier temperatura se puede definir mediante la siguiente ecuación:

$$t - t_0 = (A/\Delta i)(w - w_0) \quad \dots \dots \text{III.8}$$

en donde  $A$  representa el número convencional de grados entre dos puntos,  $\Delta i$  representa el intervalo "base" para la propiedad termométrica ( $w$ ).

#### ■ Presión:

Otra de las variables que se involucra en cualquier estudio en donde se define el estado de un sistema es la presión. Básicamente la presión se define como la fuerza ( $F$ ) por unidad de área ( $A$ ) y es expresado como:

$$dP = \frac{dF}{dA}$$

A nivel microscópico, en caso de gases, la presión ejercida sobre una superficie se debe a las colisiones de las moléculas, lo que no siempre es fácil hallar la fuerza exacta sobre una unidad de área, pero al considerar un sistema cerrado con un volumen constante se tiene que el movimiento molecular promedio en todos los gases es el mismo.

La ecuación III.10 se puede generalizar si consideramos que la fuerza ejercida ( $dF$ ) tiene una distribución "uniforme", por lo que la presión se expresa como:

$$P = \frac{F}{A}$$

La presión generalmente se mide con un manómetro denominándose como presión manométrica. La presión que ejerce la atmósfera sobre la superficie terrestre recibe el nombre de presión barométrica. La presión absoluta se llama a la suma de la presión barométrica (atmosférica) con la presión manométrica, esto es;

$$P_{\text{abs}} = P_{\text{atm}} + P_{\text{man}}$$

Al utilizar la presión absoluta se omite la dependencia de la altura de la localidad en donde se haga la medición de la presión del sistema analizado.

## DESARROLLO DE LAS ECUACIONES DE ESTADO.

### ■ Modelo de gas ideal;

De los primeros modelos "clásicos" para el estudio del comportamiento de los gases se encuentra el modelo de gas ideal (conocido por algunos autores como el de gas modelo o gas perfecto), el cual considera que un gas sometido a altas temperaturas y a bajas presiones, sus moléculas se encuentran separadas de tal manera que no se ven afectadas entre sí ya sea por fuerzas de atracción o repulsión, esto es, el comportamiento de cada una de ellas no afecta en el comportamiento de las demás, por lo que un gas en estas circunstancias puede ser descrito mediante una "ecuación de estado" de la forma siguiente:

$$P V = k_1 T \quad \text{..... III.10}$$

Como consecuencia de ello un gas es considerado "ideal" o "perfecto" cuando su comportamiento puede ser descrito por la ecuación anterior, la es conocida como la ecuación de los gases ideales y se deriva de la "combinación" de las siguientes leyes:

#### a) Ley de Avogadro (o hipótesis de Avogadro);

Ley enunciada por el italiano Amadeus Avogadro en 1811, la cual se enuncia como:

"Iguales volúmenes de gases, a la misma temperatura y presión contienen igual número de moléculas."

#### b) Ley de Boyle;

Esta Ley resulta de la inquietud desarrollada en 1660 por Boyle quien estudio el efecto de las variaciones de presión sobre volúmenes de los gases; realizando para ello numerosos experimentos sobre gases, el resultado de éstos experimentos fue el descubrimiento de la ley que lleva su nombre, la cual se enuncia como:

"El volumen de un peso dado de gas, a temperatura constante, varía en razón inversa de la presión ejercida sobre el mismo."

Matemáticamente ésta Ley de Boyle se expresa como:

$$P V = \text{constante} \quad \text{..... III.11}$$

Lo anterior se puede comprender en la tabla III.1, en la cual los datos mostrados están dentro de los rangos de presión y temperatura en que se cumple la ley de Boyle, por consiguiente los errores contenidos en la variación en el producto PV, reflejan errores experimentales presentes en cualquier medición.

Presión(atm)	Volumen (ml)	P V <<k>>
0.60	27.70	12.0
0.80	15.30	12.0
1.00	12.50	12.5
1.20	10.10	12.1
1.40	8.80	12.3

Tabla III.1. Presión y volumen de 16 gramos de Oxígeno a 25 °C  
(tomado de G.R. Choopin)

c) Ley de Charles ( o Charles-Gay Lussac);

El hecho de que los gases se expanden al aumentar su temperatura fue estudiado por primera vez por Jacques Charles en 1785, quien pudo medirlo cuantitativamente. Considerando una cantidad definida de un gas sometido a una presión constante, se infirió que el volumen aumenta en una fracción constante del volumen a 0°C, por cada grado Celsius de temperatura que aumenta; siendo "generalizado" éste valor para todos los gases (este valor es el coeficiente de expansión térmica de los gases  $\alpha$ ). Así la expresión general de la Ley de Charles-Gay Lussac debería ser divulgada como:

$$V = V_0 (1 + \alpha t) \quad \dots \text{III.12}$$

En donde V representa el volumen del gas a una temperatura en °C y  $V_0$  representa al volumen a 0 °C.

La expresión de la Ley de Charles-Gay Lussac para un gas ideal es conocido como:

$$\frac{V}{T} = \text{constante} \quad \dots \text{III.13}$$

en donde T simboliza a la temperatura absoluta.

La ley de Charles se enuncia como:

"El volumen de un peso constante de gas varía en proporción directa con la temperatura absoluta, a presión constante."

Lo anterior se deduce matemáticamente a partir de ecuación III.13, la cual al multiplicarse por  $\alpha/\alpha$  y considerando  $1/\alpha = \text{constante} = C$ , se tiene;

$$V = V_0 (\alpha C + \alpha t) = V_0 \alpha (C + t) \quad \dots \text{III.14}$$

Como la temperatura absoluta es  $T = C + t$ , en consecuencia se tiene que;

$$V = V_0 \alpha T \quad \dots \text{III.15}$$

La ecuación III.15 se puede analizar de múltiples formas, de las cuales se analizan dos:

I) Sustituyendo el valor correspondiente de  $\alpha$ , se tiene que:

$$V = \frac{V_0}{273.16^\circ\text{C}} T$$

Considerando que  $T = 273.16 \text{ K}$  (que representa la temperatura absoluta correspondiente a  $0^\circ\text{C}$ ), se tiene que:

$$V = \frac{V_0}{T_0} T$$

Como  $V/T$  es constante en los gases, se puede generalizar para dos estados termodinámicos de un gas (en un sistema cerrado), lo siguiente:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

II) Una variante inferida de la Ley de Avogadro dice:

"Igual número de moles en cualquier gas a una presión y temperatura constante tendrán un mismo volumen"

Lo anterior nos permite decir que  $V$  para cualquier gas, es el mismo a una misma temperatura constante, por lo que se entiende que  $V$  esta referida a una temperatura fija, además la división (o producto) de una constante por otra nos dá otra constante y considerando que:

$$V \cdot \alpha = \text{constante} = k'$$

se obtiene finalmente:

$$\frac{V}{T} = K'$$

Al relacionar dos estados termodinámicos de un sistema, se tiene:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

e) Ley de Gay-Lussac.

Una variante del fenómeno observado por Gay-Lussac, surge de la inquietud de Rudberg en 1802, de medir el aumento de la presión a volumen constante usando el coeficiente de compresibilidad, de la forma siguiente;

$$P_e = P_0 (1 + \beta t) \quad \dots \text{III.16}$$

La ley de Gay-Lussac se enuncia en la forma siguiente:

"La presión de un peso de gas varía en forma directa con la temperatura absoluta, a volumen constante."

En el caso de un gas ideal la ecuación III.16 se modifica de la siguiente manera:

$$\frac{P}{T} = \text{constante}$$

en donde T simboliza a la temperatura absoluta.

*OBTENCIÓN DE LA LEY COMBINADA DE LOS GASES IDEALES O LEY GENERAL DE LOS GASES PERFECTOS.*

En un sistema cerrado se considera que al cambiar el gas de un estado termodinámico a otro, los cambios en la presión, volumen y temperatura deben obedecer conjuntamente las leyes de Boyle y Charles, por lo que una ley combinada se obtiene de las anteriores; para ello, consideremos un estado hipotético entre dos estados termodinámicos (estado 1 y estado 2 respectivamente) al cual denominaremos estado i, adicionalmente, cuando se analiza un sistema cerrado se debe tener en cuenta que el número de moles (n) es constante.

Supongamos una transformación del estado 1 al estado i, en donde en el estado i la presión corresponderá con el valor respectivo del estado 2, de acuerdo a la ley de Boyle se tiene la siguiente relación ;

$$V_1 = \frac{P_2 V_2}{P_1}$$

Partiendo de ésta condición de equilibrio del estado i y considerando que la presión correspondiente al estado i se mantiene constante durante la transformación hacia el estado 2, en el transcurso de éste cambio de estado la temperatura varía del valor correspondiente del estado 1 al valor respectivo del estado 2, de acuerdo a la ley de Charles se tiene;

$$V_i = \frac{V_2 T_1}{T_2}$$

Así se tienen ecuaciones que definen respectivamente al volumen del estado i ( $V_i$ ), al relacionarlas se obtendrá la siguiente ecuación;

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

Como la relación  $P V/T$  para "cualquier" estado termodinámico de un gas

es constante, se puede generalizar;

$$\frac{P V}{T} = \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} = \text{Constante} = C = K = K_1 = \dots$$

por lo que finalmente se obtiene;

$$P V = K T$$

#### CONSTANTE UNIVERSAL DE GASES (R).

La constante  $k_1$  de la ecuación general de los gases ideales se conoce como "constante particular" del gas y es directamente proporcional al número de moles del gas. De acuerdo a la ley de Avogadro un mol de cualquier gas ocupa un mismo volumen a las mismas condiciones de presión y temperatura. Experimentalmente se ha obtenido que un mol de oxígeno, a 0°C y 1 atm (condiciones estandar <c.s.> de temperatura y presión respectivamente ocupa un volumen de 22.414 lt. éste valor es constante con respecto a las c.s. de cualquier gas. En el sistema inglés, este volumen tiene un valor de 379.4 ft<sup>3</sup> medidos a 60 °F y 14.7 psia (c.s.). En consecuencia se tiene, para dos estados termodinámicos un mismo número de moles (n), el cual se expresa como;

$$n = m/M$$

en donde m es la masa (en gr o lb) y M es peso molecular (en gr-mol o lb-mol). Al considerar  $k_1$  como un producto de k por m,  $k_1 = k m$ , la ecuación se expresa como;

$$P V = K m T$$

sustituyendo  $m = n M$  en la ecuación anterior, ésta se modifica como;

$$P V = n M k T$$

como M y k son constantes, su producto dá otra constante a la cual llamaremos "constante universal de los gases" (R), esto es;

$$P V = n R T \quad \text{III.17}$$

A ésta ecuación se le denomina como la "ecuación de los gases ideales", la cual establece la relación existente entre el volumen, la presión, la temperatura absoluta y el número de moles de un gas.

Para obtener el valor numérico de la constante universal de los gases R, se hace uso de la ecuación de los gases ideales y de los valores correspondientes del volumen que ocupa un mol de un gas con sus respectivas condiciones de presión y temperatura, es decir, de los valores correspondientes a las C.S.; como las condiciones estandar difieren para cada sistema de unidades, se procede a calcular R para cada uno de ellos.

En el sistema internacional de unidades, la constante R se obtiene al considerar que el volumen de un mol equivale a 22.414 lt a una presión y

una temperatura de 1 atm y 0°C (273.15 K) respectivamente, por lo que al sustituir dichos valores en la ecuación III.17, se tiene;

$$R = \frac{P V}{n T} = \frac{(1 \text{ atm}) (22.414 \text{ lt})}{(1 \text{ gr-mol}) (273.15 \text{ K})}$$

$$R \approx 0.08205 \frac{(\text{atm}) (\text{lt})}{(\text{gr-mol}) (\text{K})}$$

En el sistema inglés de unidades, se tiene respectivamente que el volumen de un mol es 379.4 ft<sup>3</sup> referidos a una presión de 14.7 psia y 60°F (520 R), por lo tanto se tiene;

$$R = \frac{P V}{n T} = \frac{(14.7 \text{ psia}) (379.4 \text{ ft}^3)}{(1 \text{ lb-mol}) (520 \text{ R})}$$

$$R \approx 10.73 \frac{(\text{psia}) (\text{ft}^3)}{(\text{lb-mol}) (\text{R})}$$

La tabla III.2 presenta los valores para la constante R para los sistemas de unidades más comunes.

n	P	V	T	R
lb-mol	lb/pg <sup>2</sup>	ft <sup>3</sup>	Rankine	10.73
lb-mol	lb/pg <sup>2</sup>	ft <sup>3</sup>	Rankine	1545
lb-mol	atm	ft <sup>3</sup>	Rankine	0.730
lb-mol	atm	ft <sup>3</sup>	Kelvin	1.315
gr-mol	atm	lt	Kelvin	0.08205
gr-mol	atm	cm <sup>3</sup>	Kelvin	82.06

Tabla III.2 Valores de R en diversas unidades.

**NOTA:**

El valor de la constante R debe tomarse en las mismas unidades que se consideraran para el volumen y la presión.

**MEZCLAS DE GASES IDEALES.**

Al aplicar el modelo de gas ideal en una mezcla o solución de gases, ha de suponerse que cada gas que compone dicha mezcla se "comporta" como si estuviera solo en el volumen ocupado por la misma, por lo que cada uno de los componentes de dicha mezcla ejercerá su propia presión independiente-

mente de los otros gases presentes. A éstas presiones individuales se le llamarán "presiones parciales" y su valor será proporcional al número de moléculas presentes de cada gas o de su fracción molar correspondiente; en consecuencia la presión total (P) ejercida por la mezcla de gases resultará de la suma de la presión parcial de cada gas. lo anterior puede ser descrito con las siguientes ecuaciones:

$$\frac{p_1}{P} = \frac{n_1}{n} = Y_1 \quad \dots \text{III.18}$$

en donde  $Y_1$  es la fracción molar del componente 1 (subscrito 1) que compone a la mezcla,  $n_1$  es su correspondiente número de moles del mismo gas,  $p_1$  es la presión parcial ejercida por el gas y N es el número total de moles de la mezcla ( $N = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$ ).

Ordenando la ecuación III.18, se tiene que la presión parcial del componente se expresa como:

$$p_1 = P Y_1$$

Al sumar las presiones parciales de cada componente, se tiene por lo tanto:

$$\begin{aligned} p_1 + p_2 + \dots &= P Y_1 + P Y_2 + \dots \\ &= P (Y_1 + Y_2 + \dots) \\ &= \sum p_i \\ &= P \end{aligned}$$

La ecuación así deducida se le conoce como la ley de Dalton de presiones parciales, la cual se enuncia como:

"La presión total de una mezcla de gases es la suma de las presiones parciales, que son las presiones individuales que cada gas ejercería si estuviera solo en el recipiente que contiene a la mezcla."

Las ecuaciones anteriores, utilizadas para deducción de la ley de Dalton pueden ser aplicadas a soluciones líquidas ideales, en donde se considera en éste tipo de soluciones que los componentes moleculares tienen fuerzas atractivas y repulsivas similares, partiendo del concepto de solución ideal se puede inferir que el volumen final (V) de una solución gaseosa es igual a la suma de los volúmenes de los componentes puros que ocupan a una presión y temperatura dada, denominándose a éstos volúmenes como volúmenes parciales, los cuales dependen del número de moléculas presentes de cada componente o de su fracción molar ( $Y_1$ ), esto es:

$$Y_1 = \frac{v_1}{V} = \frac{n_1}{N}$$

en donde  $v_1$  es el volumen parcial de cualquier componente gaseoso de la mezcla, expresándose como:

$$v_1 = V Y_1$$



Al sumar los volúmenes parciales de cada uno de los componentes que integran la mezcla, se tiene:

$$\begin{aligned} v_1 + v_2 + \dots &= V Y_1 + V Y_2 + \dots \\ &= V (Y_1 + Y_2 + \dots) \\ &= \sum v_i \\ &= V \end{aligned}$$

La ecuación anterior se conoce como ley de Amagat (o de Leduc), la cual se enuncia como:

"El volumen de una solución, a una presión y una temperatura, será obtenido al sumarse el volumen parcial de cada componente que integra a dicha solución."

La utilidad de éstas leyes es la facilidad de poder aplicar la ecuación de estado, deducidas para un "compuesto" simple, a mezclas de gases en sistemas cerrados.

#### ■ Compresibilidad y factor de compresibilidad.

Para establecer las generalizaciones o leyes que definen el estado de un sistema, se utilizan mediciones de las propiedades que lo definen. Así estas relaciones o leyes son válidas muchas veces dentro de ciertos límites de presión y temperatura en que se realizaron dichas mediciones. Con este punto de vista se puede decir que la ecuación de gas ideal es aproximadamente válida a bajas presiones y altas temperaturas. Por lo que cabe recalcar que en la mayoría de los gases cumplen con la ley de gas ideal cuando están sometidos presiones menores a 5 atm y temperaturas bastantes superiores a su temperatura crítica.

Diversos autores marcan un "límite" a los gases reales, por lo que se puede decir que el límite de los gases reales es el gas perfecto y sucederá cuando la presión del gas tiende a cero. Esto se puede comprobar por medio del estudio de la compresibilidad del gas, por lo que al elevarse la presión en un sistema se observará una desviación con respecto al comportamiento ideal que "debe" tener un gas.

Presión (atm)	PV	
	100°C	0°C
1	1.3661	1.0000
20	1.37819	1.0118
40	1.3927	1.0245
60	1.4064	1.0375

Tabla III.3 Resultados de Amagat para el hidrógeno.

Las investigaciones realizadas por Regnault y Amagat indicaron que la ley de Boyle, la cual señala la compresibilidad de un gas ideal, era aproximada, en sistemas sometidos a altas presiones.

Si se trazan curvas de compresibilidad isotérmica referidas a un mol de diversos gases a la misma temperatura y a presiones bajas, adoptando para graficarlas las coordenadas de Amagat (PvM), (P) se observa que el producto de la presión y volumen molar (PvM), cuando P tiende a cero, es independiente de la naturaleza del gas, figura III.1.

Por otra parte en una gráfica PvM vs P se observa que en todos los gases se presenta una región en donde el producto PvM disminuye con la elevación de la presión hasta un punto a partir del cual aumenta. Como consecuencia, en base a las observaciones hechas en este contexto, se tiene los siguientes puntos:

- A bajas temperaturas, una isoterma presenta una tangente de inflexión vertical; la temperatura correspondiente es la temperatura crítica (Tc) del sistema.

Para temperaturas menores a la temperatura crítica, las isotermas se interrumpen a partir de una cierta presión, en la cual se "licúa" el sistema; pero hay que recordar que la licuación jamás se lleva a cabo a temperaturas superiores a la temperatura crítica (Tc).

- La otra isoterma de interés es la temperatura de Mariotte (Tm); en donde a bajas presiones se tiene que:

- \* Para temperatura menores que la temperatura de Mariotte,  $T < T_m$ , la pendiente de las isotermas es negativa.

- \* Para temperaturas mayores que la temperatura de Mariotte,  $T > T_m$ , la pendiente es positiva.

- \* Para una temperatura igual a la temperatura de Mariotte,  $T = T_m$ , la pendiente es nula, esto es, la isoterma está en paralelo al eje de la presión, como efecto de ello se tiene que la determinación de dicha tendencia rectilínea en las isotermas, dificultan el ajuste de la Tm.

La temperatura de Mariotte indica el cambio de signo de la pendiente de los isotermas a bajas presiones.

Ampliando el análisis, se tiene que el producto PvM a ciertas temperaturas resulta ser constante en un amplio rango de presiones y en este rango la ley de Boyle no tiene desviaciones, de tal manera que la temperatura a la cual se manifiesta dicha "cualidad" se le denomina como temperatura de Boyle (TB). Abajo de dicha temperatura el valor del producto PvM disminuye con el aumento de presión hasta un mínimo, pero arriba de TB, el valor del producto aumenta continuamente (mientras más fácilmente licuable sea el gas, se tendrá una temperatura de Boyle más alta). En las proximidades de la temperatura de Boyle los gases reales se comportan como ideales, a muy altas presiones.

El lugar geométrico de los mínimos de las isotermas PvM es una curva parabólica de eje horizontal, figura III.2.

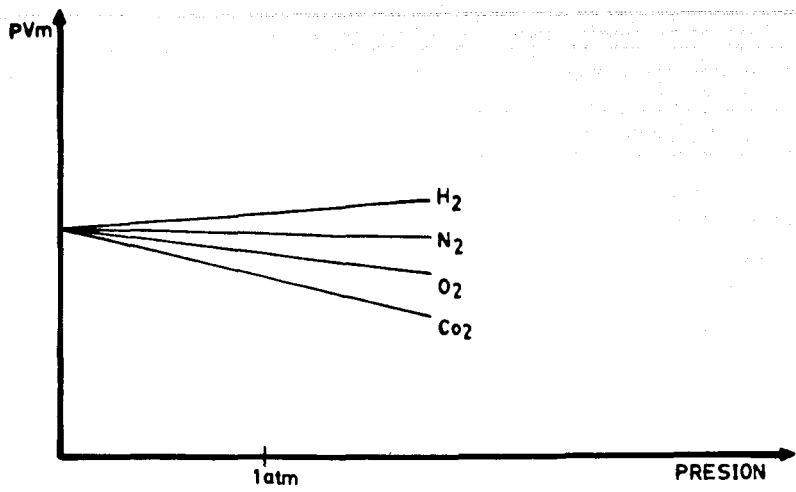


Figura III.1 ISOTERMAS DE DIFERENTES GASES.

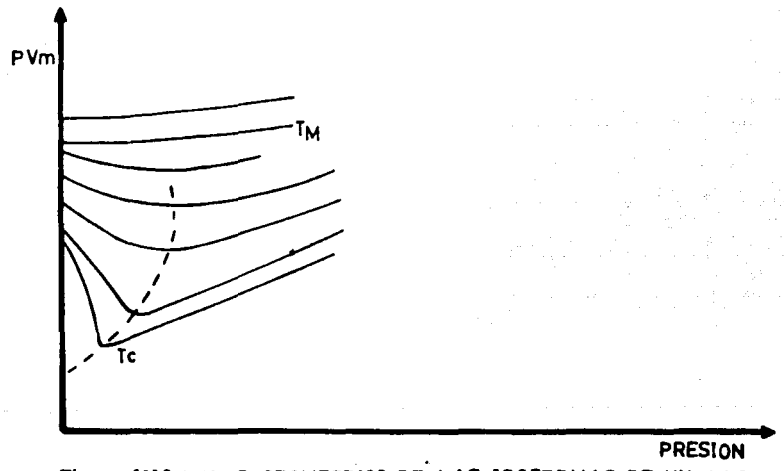


Figura III.2 LUGAR GEOMETRICO DE LAS ISOTERMAS DE UN GAS.

En 1901 Onnes, por primera vez, usó una serie de potencias para representar isotermas exactas del producto  $PV$  (o  $PV_m$ ), denominándose a esta forma de expresión como ecuación de estado virial, la cual una de sus variantes se expresa como:

$$PV = A + BP + CP^2 + DP^3 + \dots$$

en donde los coeficientes viriales  $A, B, C, \dots$  son función de la temperatura y pueden tener un valor negativo o positivo.

Se ha demostrado que el límite del producto  $PV_m$  en un gas, cuando la presión tiende a cero es  $RT$ , como consecuencia de ello el primer coeficiente virial es justamente el término de la ley de gas ideal, por lo tanto si se expresa en función del volumen molar, la ecuación anterior queda como:

$$PV_m = RT + BP + CP^2 + DP^3 + \dots$$

Cabe recalcar que las ecuaciones viriales, cuanto mayor es el intervalo de presiones, mayor es el número de términos empleados en el desarrollo virial y dichos valores correspondientes a los coeficientes viriales pueden ser consultados en: Handbuch der experimental Physik, editado por S. Flüge (segunda edición) Springer - Verlas, 1963.

Si consideramos que para bajas presiones los coeficientes viriales superiores (exponentes mayor que 3) pueden ser ignorados (porque en conjunto éstos valores tienden a cero), se tiene que al concentrarnos en el segundo coeficiente virial, se tendrá una desviación de primer orden en la ley de los gases ideales la cual se expresa de la forma siguiente:

$$PV_m = RT + BP$$

Involucrando los números de moles correspondientes, se tiene finalmente:

$$PV = nRT + BP$$

en donde:

$$B < 0 \text{ si } T < T_m$$

$$B > 0 \text{ si } T > T_m$$

$$B = 0 \text{ si } T = T_m, \text{ teniéndose en este caso } PV = nRT$$

Cuando se amplía el rango de presión a que es sometido el sistema, se tendrá que  $B = 0$  si  $T = T_B$  cumpliéndose que  $PV = nRT$ .

Para evitar las consideraciones que implica el uso de la ecuación de estado virial y la obtención de los valores adecuados de los coeficientes viriales se propuso el uso de un factor de compresibilidad, el cual se define de diferentes formas.

Uno de los primeros "factores de compresibilidad" fue la relación llamada "unidad de Amagat" y se expresa como:

$$A = \frac{P V_m}{P_s V_{ms}}$$

en donde el producto  $P_s V_{ms}$  es el valor del producto a condiciones standar de presión y temperatura. Si el producto  $P_s V_{ms}$  se considera como la unidad se tendrá entonces que la ecuación anterior queda como:

$$A = P V_m$$

Otro método para expresar el factor de compresibilidad es aquél que relaciona el hecho que el producto  $P V_m$  cuando la presión tiende a cero es independiente del gas y además equivale en valor al producto  $RT$ , se tiene por lo tanto que:

$$P V_m = RT = \text{Constante}$$

Reordenándola<sup>1</sup> se tiene que:

$$\frac{P V_m}{RT} = Z = \frac{P V}{nRT} = C = 1$$

Del arreglo anterior se obtiene la forma más convencional, la cual es;

$$P V = Z nRT$$

A esta última ecuación se le denomina con el nombre de la ecuación de los gases reales.

Como se deduce de las expresiones anteriores, para cualquier gas ideal, el valor de  $Z$  o  $C$  es igual a uno, en todas las condiciones de Presión y temperatura.

Una gráfica  $Z$  Vs  $P$ , con la temperatura como parámetro, nos muestra la desviación que tiene un gas de su estado ideal a cualquier condición de presión y temperatura, lográndose así tener una forma de estimar dicha desviación y poder involucrarla en cualquier cálculo que se realice.

Gráficas similares pueden prepararse usando otros pares de variables independientes, esto es, con  $T, V$  o  $P, V$ . La construcción de una gráfica en donde se considera diferentes "pares" de variables dependerá exclusivamente de las variables que son conocidas, por ejemplo para determinar el volumen de un sistema conociendo la presión y la temperatura, se obtendrá en una gráfica  $Z$  Vs  $P$  con la temperatura como parámetro, construida expofeso, figura III.3, ya que conociendo el valor  $Z$  a través de dicha gráfica y haciendo uso de la ecuación de los gases reales se calculará el volumen molar ( $V_m$ ) o el volumen total de sistema, según como se halla contruido la gráfica.

Si se desea calcular la presión conociendo solamente el volumen y la temperatura de un sistema cerrado, es necesario una gráfica  $Z$  Vs  $V_m$  con la temperatura como parámetro o mediante el uso de un

1. El factor  $Z$  es conocido como  $Z = V_m \text{ real} / V_m \text{ ideal}$ , en donde si se sustituye  $V_{mi} = RT/P$  se tendrá la siguiente relación ;  $Z = P V_m / RT$ ; algunos autores utilizan indistintamente  $C$  o  $Z$ .

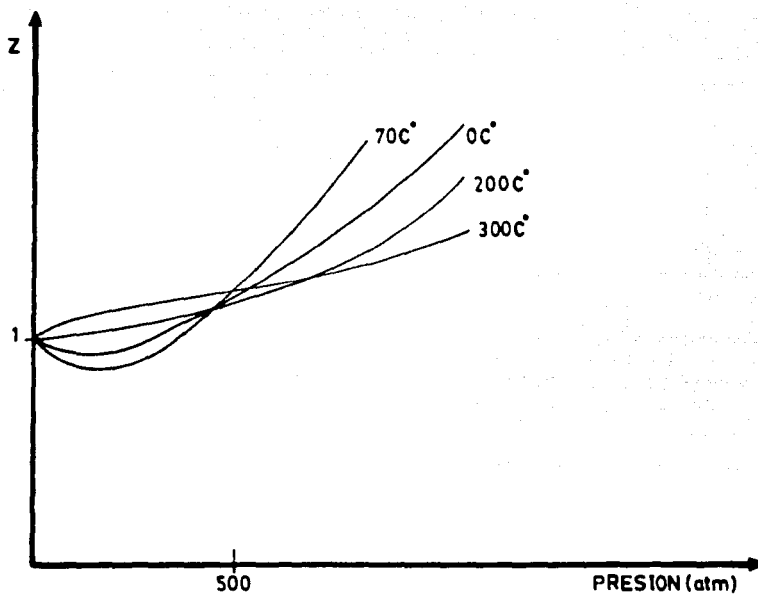


Figura IIL3 FACTOR DE COMPRESIBILIDAD DE UN GAS.

método de ensaye y error para utilizar una gráfica Z vs P con la temperatura como parámetro.

Se ha visto en todas las gráficas del factor de compresibilidad una "tendencia" similar de configuración para cada uno de los gases estudiados. Basándose en tal hecho se puede recurrir a una Ley Fisicoquímica que dice que el "estado" termodinámico de cualquier gas tendrá un comportamiento similar con otro cuando se esté en "estados correspondientes"<sup>1</sup>, esto es, que dicho(s) gas(es) esté(n) definido(s) por medio de relaciones adimensionales de presión, volumen y temperatura con respecto a sus constantes críticas correspondientes, tales relaciones se denominan presión reducida (Pr), temperatura reducida (Tr) y volumen reducido (Vr). Esta "Ley de estados Correspondientes" no es realmente exacta<sup>2</sup>, pero se puede usar en forma aproximada desde el punto de vista práctico. Las propiedades reduc-

i-  
das<sup>3</sup> se definen como;

$$Pr = \frac{P}{P_c} ; \quad Tr = \frac{T}{T_c} ; \quad Vr = \frac{V}{V_c}$$

Lo anterior permite decir que dos gases al considerarse en las mismas coordenadas de presión y temperaturas reducidas tienen el mismo valor en el volumen reducido Vr, en la constante de compresibilidad y en las demás propiedades<sup>4</sup> termodinámicas.

El uso de propiedades reducidas simplifica de gran manera la representación del comportamiento real de los gases, como consecuencia de ello la construcción de una gráfica Z vs Pr con la Tr como parámetro da la facilidad de poder contar con "cartas generalizadas de compresibilidad", las cuales se pueden utilizar prácticamente<sup>5</sup> para cualquier gas y además no dependen del sistema de unidades que se emplee, ya que tanto Z como Pr y Tr son adimensionales.

En caso de mezclas de gases, las coordenadas reducidas y las críticas pueden "sustituirse" empleando las propiedades pseudocríticas y pseudoreducidas introducidas por Kay<sup>6</sup>.

$$pP_c = \sum_{i=1}^n y_i P_{c_i}$$

1. La idea de estados correspondientes fue generada por la ecuación reducida de estado de Van der Waals, propuesta en 1873.
2. Boer y Michels, en 1938 (ver Physica vol.5, pag.945) discutieron la teoría de estados correspondientes con respecto a la desviación de los gases reales referidos al gas modelo.
3. Esta ley de estados correspondientes nos permite establecer propiedades reducidas adicionales a las que se definen en este trabajo.
4. Newton R.H. en 1935( Ind.Chem.Eng.Vol.27, pag 302 ), demuestra que para la propiedad f/P como función de Tr y Pr , en caso de H, He y Ne, deben considerarse como;  $Tr=T/(T_c+8)$  y  $Pr=P/(P_c+8)$  .
5. Se pueden encontrar cartas generalizadas que contienen errores de "precisión" que varían de 2% hasta 15% en promedio, para ampliar sobre el tema consultar:
  - Cope et.al , Ind.Eng.Chem. Vol.23 ,1931.
  - Brown et.al, NGAA, Tulsa. Ok.,1948.
  - Brown et.al, Ind.Eng.Chem. Vol. 24 ,1932.
  - Standing. et.al, Trans.AIME, Vol.146,1948.
6. Kay W.B. ,Ind.Chem.Eng ,Vol. 28 ,pag.1014 ,1936.

$$pTc = \sum_{i=1}^n y_i T_{ci}$$

Adicionalmente las propiedades pseudoreducidas se definen como:

$$pPr = \frac{P}{pPc} \quad ; \quad pTr = \frac{T}{pTc}$$

donde pPr y pTr se deben considerar como las propiedades reducidas de la mezcla de gas para poder obtener el factor de compresibilidad Z en una carta generalizada de compresibilidad.

Con el advenimiento de computadoras personales Takacs y Hall-Yarborough<sup>1</sup> independientemente elaboraron estudios con diferentes métodos de cálculo analítico de Z y los compararon con la carta generalizada de Standing-Kats y justificaron el uso de éstos métodos para obtener valores de Z aproximados respecto a la carta generalizada, la cual se ha utilizado por más de 40 años en el estudio de sistemas de hidrocarburos.

Ultimamente se ha generalizado el uso de la teoría extendida del "factor acéntrico" a soluciones. Esta teoría fue originalmente desarrollada por Pitzer y Hultgreen<sup>2</sup> para fluidos puros. su procedimiento remueve las contradicciones inherentes que existen en la ley de estados correspondientes.

La teoría del factor acéntrico no es exacta, pero es mucho mas precisa que la ley anterior. En la teoría de factor acéntrico, el factor de compresibilidad es dado como:

$$\frac{PV}{RT} = Z = Z^{(0)} + W Z^{(1)}$$

en donde Z<sup>(0)</sup> y Z<sup>(1)</sup> son función de Tr y Pr, W es el factor acéntrico, el cual en su forma "general" es definido por;

$$W = - \log \frac{Ps}{Pc} - 1.00$$

donde Ps es la presión de vapor medida a Tr = 0.7, se tendrá W = 0 cuando se tenga Argón, Kriptón y Xenón. El factor acéntrico indica un factor de medición intermolecular con respecto a una molécula esférica simple.

Cualquier propiedad puede ser definida mediante la siguiente relación general;

$$G = G (Pr, Tr, W)$$

en donde G es la propiedad definida.

1. a) Takacs, G. Oil and Gas Journal, Dec. 1976. ; b) Hall, K.R. and Yarborough, L. Feb. Oil and Gas Journal, 1974.  
2.- K.S. Pitzer and G.O Hultgreen J. Am. Chem. Soc. Vol. 80, 1958.



### ECUACIONES DE ESTADO DE GASES REALES:

Más de 100 ecuaciones de estado han sido propuestas (y continuarán proponiéndose) para describir relaciones PVT más precisas de gases reales (56 de ellas pueden consultarse en Handbuch der Experimental Physik Vol. VIII <1963>).

Desde el punto de vista práctico todas las ecuaciones de estado se consideran empíricas; algunas de ellas se basan en suposiciones que involucran consideraciones moleculares de los gases, otras en cambio son "meros ajustes" de las ecuaciones ya existentes y/o en un contexto más claro algunas de ellas presentan un desarrollo en sus relaciones con una "seria" tendencia hacia la obtención de una ecuación virial más versátil. La derivación de una ecuación de estado basándose en la teoría cinética u otra teoría de termodinámica estadística, como la teoría de los gases reales, tiene la ventaja de ofrecer una ecuación de estado que puede representar en un rango más amplio de datos experimentales, una relación PVT "convinciente". Además se busca una mínima cantidad de constantes que pueda contener la ecuación de estado, menor en número que las necesarias en una ecuación obtenida enteramente con bases empíricas.

A partir de 1860 muchos investigadores han realizado numerosos experimentos con gases en diversos rangos de presión y temperatura, en donde se observa las desviaciones naturales de la ley de los gases perfectos, debido a las implicaciones del modelo de gas ideal en donde se supuso que las moléculas de un gas actuaban independientemente con respecto a las otras y a la vez las colisiones entre ellas eran elásticas (no hay variación de la velocidades en las moléculas después de la colisión). Igualmente se considera que las moléculas son puntuales y por lo tanto no tienen un volumen.

Clausius introdujo el concepto de "volumen libre verdadero" (V-b) donde b es una corrección del volumen, posteriormente Rankine sugirió la corrección de la presión por medio de la relación  $a/T^2$ , en donde se involucra la atracción molecular. En 1873, el físico Holandés Van der Waals combinó en su tesis de doctorado el trabajo de éstos investigadores, a través de su conocida ecuación;

$$(P + a/v^2) (V-b) = RT$$

Para lograr esto, Van der Waals introdujo los dos efectos ignorados en la ecuación del gas ideal. En detalle estos efectos son:

a) El tamaño de las moléculas:

Al considerar a las moléculas como finitas de tamaño, se tiene que el volumen ocupado por un gas se reduce de V a V-b, en donde b es el volumen ocupado por las moléculas.

b) La atracción molecular o intermolecular;

Entre las moléculas se considera la existencia de fuerzas atractivas (o fuerzas de cohesión de Van der Waals), las cuales desaparecen con la

distancia. Analizando las moléculas que están próximas a la superficie de un recipiente que las contiene, se tiene que se ejercen dos fuerzas sobre ellas, una es la "contrapresión" (P) de la pared sobre el gas y la otra es la que corresponde a las fuerzas de cohesión ( $p_i$ ), en consecuencia la fuerza total ( $P_g$ ) sobre las moléculas esta dada por:

$$P_g = P + P_i = R T / (V_m - b) \quad \dots\dots \text{III.19}$$

en donde las fuerzas,  $p_i$ , que empuja a las moléculas sobre una superficie unitaria esta dada por;

$$P_i = a d^2 \quad \dots\dots \text{III.20}$$

en donde "a" es una constante característica de la sustancia, si consideramos que  $d$ , densidad, es igual al inverso de volumen molar se tendrá que;

$$P_i = a / V_m^2 \quad \dots\dots \text{III.21}$$

al sustituir la ecuación III.21 en la ecuación III.19 se tiene que;

$$P + a / V_m^2 = R T / (V_m - b)$$

Al considerar que el volumen molar corresponde al de un mol de cualquier gas, se tiene finalmente;

$$P + a / V_m^2 = R T / (V_m - b)$$

reordenando;

$$(P + a / V_m^2) (V_m - b) = R T$$

Las constantes a y b de la ecuación de Van der Waals y de cualquier otra ecuación de estado pueden ser deducidas por diversos métodos. En este trabajo analizamos dos de ellos;

#### 1) Análisis matemático:

Al observar un diagrama P-V, el punto crítico es el límite de "dos puntos" (del líquido y vapor saturado), ambos con los mismos valores de presión y temperatura. Adicionalmente se tiene que la isoterma crítica tiene en el punto crítico la pendiente nula presentándose la siguiente condición:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T=T_c} = 0$$

Además como el punto crítico es el punto de inflexión sobre la isoterma crítica, se tiene;

$$\left( \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{T=T_c} = 0$$

La ecuación de Van der Waals en función de P;

$$P = \frac{R T}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

Al escribirla con respecto a las constantes críticas, obtenemos;

$$P_c = \frac{R T_c}{V_c - b} - \frac{a}{V_c^2}$$

Igualando la primera y segunda derivada a cero de ésta última ecuación ;

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T_c} = - \frac{R T_c}{(V_c - b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0 \quad ; (n=3)$$

$$\left( \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{T_c} = - \frac{2R T_c}{(V_c - b)^3} + \frac{6a}{V_c^4} = 0 \quad ; (n=3, o=4)$$

Resolviendo simultáneamente éstas ecuaciones, se tiene que las constantes son referidas como;

$$a = \frac{27 R^2 T_c^3}{64 P_c}$$

$$b = \frac{R T_c}{8 P_c}$$

Debe notarse que el uso de la ecuación de Van der Waals (o cualquier otra ecuación cuyas constantes estén referidas a las constantes críticas) se restringe solamente a regiones cercanas a la "región crítica" o al punto crítico.

2) De datos PVT reales;

Al escribirse la ecuación de Van der Waals de la forma siguiente;

$$P = \frac{R}{V-b} T - \frac{a}{V^2}$$

podemos emplear la ecuación de línea recta,  $Y=mX+B$ , para encontrar por medio de una gráfica de  $P$  vs  $T$  la mejor recta tal que la pendiente  $m$  es igual a  $R/V-b$  y la ordenada al origen le corresponde  $-a/V^2$ . al despejar respectivamente  $a$  y  $b$  y sustituyendo los valores de  $m$  y  $B$  se obtiene los valores correspondientes de  $a$  y  $b$ . Este método es adecuado para emplearse dentro de rangos de valores de mejor precisión, como consecuencia, al intentar extrapolar se tiene en los valores de las constantes serios errores con respecto al rango de los datos reales.

Cabe hacer notar que, como se puede inferir, las "constantes"  $a$  y  $b$  de la ecuación de estado de Van der Waals no son constantes ya que en general dependen de la temperatura.

Dos intentos posteriores de mejora a la ecuación de Van der Waals son las siguientes:

■ Dieterici:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} e^{(-a/RT V_m)}$$

■ Berthelot:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{T V_m^2}$$

Las constantes en ambas ecuaciones son muy similares a las constantes de la ecuación de Van der Waals. Similarmente éstas constantes pueden ser obtenidas bajo diversas consideraciones e implicaciones a través del uso la termodinámica estadística. Al referir las constantes a condiciones críticas éstas se expresan como:

■ Dieterici:

$$a = \frac{4 R^2 T_c^2}{P_c e^2} ; \quad b = \frac{R T_c}{P_c e^2}$$

■ Berthelot:

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^3}{P_c} ; (n=3) ; \quad b = \frac{R T_c}{8 P_c}$$

Además las constantes pueden ser obtenidas en forma gráfica, en cuyo caso no es deseable utilizar las ecuaciones en cualquier región en donde el volumen molar sea más pequeño que el límite que le sea asignado durante la etapa de obtención de los valores de las "constantes".

Una comparación objetiva de las tres ecuaciones anteriores con respecto a datos experimentales fue realizado, figura III.4, definiendo así el comportamiento de cada una de ellas en el mismo rango de valores de presión y temperatura con un volumen molar unitario.

De las ecuaciones de estado recientemente propuestas, sobresale la ecuación de Redlich-Kwong, la cual es muy semejante a la ecuación de Van der Waals pero mucho más precisa, además la ecuación de Redlich-Kwong reproduce más "acertadamente" la relación PVT de los gases en un rango de presiones y temperaturas más amplio.

La ecuación Redlich-Kwong<sup>1</sup> es dada por la expresión::

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{T^n (V+b)V} ; (n=1/2)$$

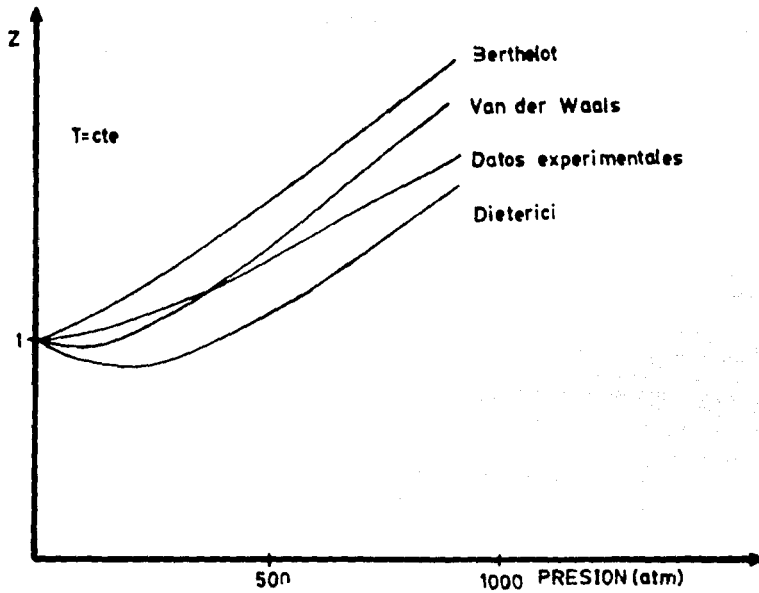


Figura III.4 ECUACIONES DE ESTADO Y SU COMPORTAMIENTO.

En donde la constante "a" es una medida rigurosa de las fuerzas intermoleculares o cohesivas de Van der Waals y la constante "b" suministra una indicación más aproximada del tamaño de las moléculas del gas.

Expresando estas constantes con respecto a las condiciones críticas quedan como:

$$a = 0.4278 \frac{R^2 T_c^n}{P_c} \quad ; n=2.5$$

$$b = 0.0867 \frac{R T_c}{P_c}$$

Otra ecuación de estado moderna es la de Peng-Robinson<sup>2</sup> la cual sigue la tendencia de expresar la presión total que ejerce un gas como una suma de dos términos, esto es, como la suma de la presión denominada en este caso presión repulsiva (resultado de la contrapresión "ocasionada" por una superficie) y la presión atractiva o cohesiva. Así:

$$P = P_r + P_a$$

en donde ;

$$P_r = \frac{R T}{V-b} \quad ; \quad P_a = - \frac{a}{g(v)}$$

siendo  $g(v)$  función del volumen molar; la constante "b" esta referida respecto al tamaño de una molécula esférica "dura". Para definir  $g(v)$  se tuvieron que realizar una revisión rigurosa de ecuaciones de similar tendencia, para obtener la siguiente ecuación;

$$P = \frac{R T}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V-b)+b(V-b)}$$

Las constantes a y b al expresarse en función de las condiciones críticas quedan como;

$$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

$$b = 0.0778 \frac{R T_c}{P_c}$$

Una ecuación de estado representativa de las llamadas ecuaciones modificadas, a través de diversos criterios o "ajustes" teóricos, es la ecuación de Soave-Redlich-Kwong (SKR)<sup>2</sup>. El desarrollo de ésta ecuación fue con la

finalidad de reproducir la presión de vapor de un "compuesto" de un sistema cerrado; para ello se remplazo el término característico "a/T.<sup>2</sup>" de la ecuación original por una constante "a" dependiente de la temperatura.

Al involucrar el factor acéntrico se pudo evaluar la dependencia de la constante "a" con respecto a la temperatura, considerando en ésta parte del desarrollo los valores de presión de vapor reportados en el proyecto N°44 de API, de ésta manera se "forzó" a encontrar un esquema más adecuada de la ecuación de Redlich-Kwong con la cual se puede estimar el equilibrio líquido-vapor a través del concepto de fugacidad y de la condición "equilibrio" ideal dada por la igualdad de valores de fugacidad de la fase gaseosa y líquida de un compuesto.

Matemáticamente la ecuación SRK se expresa genéricamente como:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)}$$

Al referir las constantes "a(T)" y "b" a condiciones críticas se tiene:

$$a(T_c) = a_c = 0.423747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$$

Para otras temperaturas diferentes a la temperatura crítica se tiene:

$$a(T) = a_c \alpha(T)$$

donde  $\alpha(T)$  es un factor de corrección el cual converge a la unidad cuando  $T = T_c$ ; este factor es definido mediante la siguiente expresión:

$$\alpha = a / a_c$$

El principio de aplicación de la ecuación modificada SKR. se apoya en la consideración que dada una temperatura y un valor de  $a(T)$ , se tendrá un valor de presión en el cual se satisface la condición de "saturación" dada por una igualdad de fugacidades entre las dos fases.

De las ecuaciones de estado que se usan con mayor frecuencia destacan entre otras la ecuación de Benedict-Webb-Rubin (BWR)<sup>1</sup>, y la de Beattie-Bridgeman<sup>2,3</sup> entre otras. Para un tratamiento de algunas de estas ecuaciones pueden verse en el Hougen-Watson<sup>4</sup>.

1. a) J. Chem. Phys. Vol. 8, 1940 ; b) Chem. Eng. Prog. Vol. 47, 1951

2. a) J. Am. Chem. Soc. Vol. 49, 1927 ; b) " " " " " 50, 1928

3 " " " " " 51, 1930 ; b) J. Am. Chem. Soc. Vol. 52, 1931

4. Hougen et al " chemical process principles", John-Wiley, 1959.

### ECUACIONES DE ESTADO REDUCIDAS:

Con la finalidad de eliminar la dependencia de las constantes de las diversas ecuaciones de estado con respecto a la naturaleza del gas, se propuso el uso de relaciones correspondientes o la aplicación de la ley de estados correspondientes para obtener lo que se conoce como ecuación reducida o una ecuación de estado "universal" para cada una de las ecuaciones en que se realiza dicha relación. Así cualquier gas expresado mediante relaciones correspondiente será descrito por ecuaciones "idénticas".

Se han generalizado dos métodos para realizar dicha conversión a ecuaciones reducidas, siendo el método mas utilizado el siguiente:

■ Método algebraico;

Para la eliminación algebraica de las constantes que caracterizan a un gas, deben expresarse las constantes como una función de las constantes críticas, para que mediante ecuaciones simultaneas se pueda obtener la ecuación de estado;

$$f(P_c, V_c, T_c, a, b, c, \dots) = 0$$

$$\left( \frac{\partial}{\partial P_c} \right)_{T_c} = 0 \quad ; \quad \left( \frac{\partial^2}{\partial V_c^2} \right)_{T_c} = 0$$

El método algebraico, puede ser usado solamente para obtener ecuaciones reducidas cuando el número de constantes de la ecuación original no exceda de tres (exceptuando la constante R), esto para tener tres ecuaciones de estado independientes durante el desarrollo algebraico.

Otro método, menos conocido que el anterior es:

■ Método de eliminación empírica;

Este método puede ser usado en todas las ecuaciones de estado sin importar el número de constantes que contenga, para aplicar éste método se debe encontrar la relación correspondiente del volumen reducido ideal referido a la ecuación de estado así como la "forma general" de la misma con respecto a la ley de estados correspondientes, matemáticamente se expresa:

$$f(P_r, V_r, T_r, a, b, c, \dots) = 0$$

lo cual indica la obtención de una ecuación de estado general en términos de  $P_r$ ,  $T_r$ ,  $V_r$ ; al especificar o "eliminar aleatoriamente" diferentes constantes se deben considerar las diferentes relaciones encontradas para determinar  $P_r$ ,  $T_r$ ,  $V_r$  e igualmente de las constantes características de cada ecuación a la que se aplica este método.

Se recomienda consultar, para ampliar sobre éste método, la siguiente referencia;

- S.R.Darin et.al. Oil gas and Journal, Junio, 1958



**COMBINACION DE LAS CONSTANTES CARACTERISTICAS DE UNA ECUACION DE ESTADO.**

En base a consideraciones teóricas y experimentales, se comprobó que las ecuaciones de estado deducidas para gases puros también pueden ser aplicadas a mezclas de los mismos.

A partir de datos experimentales de una mezcla gaseosa, las constantes pueden ser obtenidas de la misma manera que para los gases puros, pero debido a la ausencia de datos experimentales de una mezcla específica, es deseable disponer de métodos que permitan combinar las constantes individuales de los gases puros, para poder obtener así constantes para una mezcla cualquiera y poder usar en última instancia la ecuación de estado que contenga el mismo tipo de constantes características.

Así se puede observar que las relaciones PVT de una mezcla de composición constante son tratadas como los de un gas sencillo.

Los métodos utilizados son conocidos como métodos estadísticos de combinación. Los cuatro más usados son los siguientes:

I) Método de combinación lineal;

$$C_m = C_1 Y_1 + C_2 Y_2 + \dots$$

II) Método lineal de raíz cuadrada;

$$\sqrt{C_m} = \sqrt{C_1} Y_1 + \sqrt{C_2} Y_2 + \dots$$

III) Método lineal de raíz cúbica;

$${}^n\sqrt{C_m} = {}^n\sqrt{C_1} Y_1 + {}^n\sqrt{C_2} Y_2 + \dots \quad ; n=3$$

IV) Método de Lorentz;

$$C_m = \Sigma C_1 Y_i^2 + \pi (\pi Y_1) (\Sigma {}^n\sqrt{C_1})^n \quad ; n=3$$

en donde  $\pi$  simboliza la productoria,  $C_m$  es la constante de mezcla,  $C_i$  es la constante del gas puro (subíndice 1 para el primero, 2 para el segundo, etc),  $Y_i$  es la fracción molar de gas puro (subíndice 1 para el primero, 2 para el segundo, etc).

Como una guía de uso de éstos métodos tomemos lo que Beattie y Kehara<sup>1</sup> hallaron como resultado de un tratamiento sistematizado a nivel experimental en base a varias mezclas de gases. Estos investigadores encontraron que el "mejor" método de combinación es el lineal cuando las constantes a combinar tienen la dimensión del volumen a la primera potencia, y el método lineal cuadrado para aquellas constantes que contienen una dimensión del volumen al cuadrado, así se tiene por ejemplo que en la ecuación de estado de Van der Waals reducida la constante "a" se debe combinar por medio del método lineal de raíz cuadrada y la constante "b" por medio del método lineal, mientras que el método de Lorentz se aplica con "mayor" precisión, con respecto al método lineal de raíz cuadrada, en la ecuación de Beattie-Bridgeman para la obtención de la constante  $A_0$ .

1.- Beattie J.A. and S. Ikehara, *Proc. Am. Sci.* Vol. 64, 1930

Como se puede deducir, para todas las ecuaciones de estado ya hay "sugerencias" en cuanto al método a utilizar, pero éstas están basadas en datos experimentales de mezclas de composición constante.

Además se debe tener en cuenta que las constantes son dependientes del rango de valores pvt considerado, así como del método con que se han evaluado.

En caso de ausencia de datos experimentales de los valores de las constantes, se usan los valores obtenidos mediante la utilización de las constantes críticas o pseudocríticas bajo cierta restricción ocasionada sobre todo por la "precisión" de los valores "Críticos", es decir, la dificultad que implica evaluar con certidumbre el punto crítico de un gas o de una mezcla, dejando mucho que desear la utilización de este "camino".

#### CLASIFICACION DE LAS ECUACIONES DE ESTADO:

Para simplificar el estudio de ecuaciones de estado, éstas se clasifican de diversas maneras. Una clasificación común es englobar a las ecuaciones en los siguientes dos grupos:

##### a) Ecuaciones de presión explícita :

En este grupo las ecuaciones son escritas en la siguiente forma genérica:

$$P = f(V)$$

en donde la presión está en función del volumen. Las ecuaciones de estado que suelen escribirse de esta forma, son por ejemplo la ecuación de Van der Waals, la de Berthelot, la de Keyes, etc, es decir un gran número de ellas

##### b) Ecuaciones de volumen explícito:

Este tipo de ecuaciones son escritas en la siguiente forma general:

$$V = f(P)$$

siendo el volumen función de presión; la cantidad de ecuaciones agrupadas de esta forma son relativamente muy pocas con respecto al primer grupo. De este tipo de ecuaciones sobresalen entre otras la ecuaciones de Linde y la Maron-Turnbell.

Recientemente se ha empezado a divulgar una clasificación en la cual las ecuaciones de estado son tratadas como ecuaciones polinomiales, en donde se denomina ecuaciones cúbicas si el producto de las potencia del volumen molar es igual a tres, para "facilitar" dicha clasificación se propuso el uso de la siguiente ecuación genérica:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{\Theta(V-n)}{(V-b)(V^2 + \delta V + \epsilon)}$$

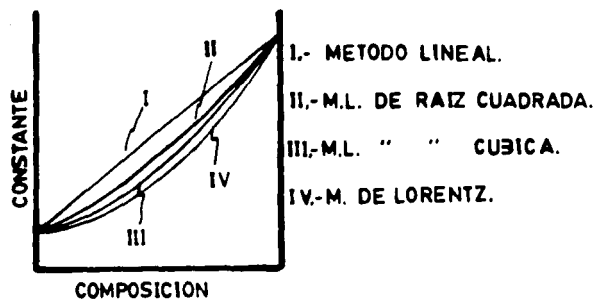


Figura III.5 COMPARACION DE LOS METODOS DE COMBINACION

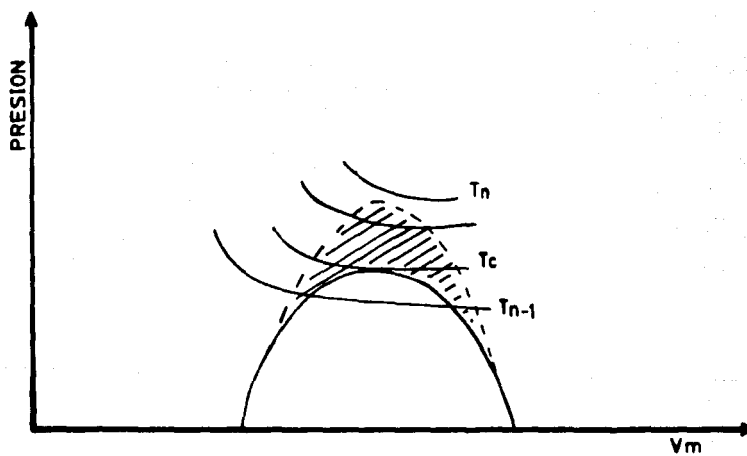


Figura III.6 REGION CRITICA.

en donde  $b$ ,  $\delta$ ,  $\theta$ ,  $n$ ,  $\epsilon$ , son constantes que dependen de la temperatura y de la composición de la mezcla. Al sustituir los valores respectivos contenidos en la tabla III.4, se puede obtener la expresión de cada una de las ecuaciones especificadas.

Ecuación	$\theta$	$n$	$\delta$	$\epsilon$
Van der Waals	$a$	$b$	----	----
Berthelot	$a/T$	$b$	----	----
Redlich-Kwong	$a/T^{1.5}$	$b$	$b$	----
Peng-Robinson	$\theta_{pr}(T)$	$b$	$2b$	$-b^2$

Tabla III.4 Clasificación de algunas ecuaciones de estado.

## CAPITULO IV .- EQUILIBRIO TERMODINAMICO LIQUIDO-GAS.

### INTRODUCCION:

Un estudio termodinámico de equilibrio de fases implica la determinación de los límites de presión y temperatura, las cuales demarcan las "condiciones de separación" posibles en un sistema. Para evaluar dichos límites se ha propuesto el uso de la constante de equilibrio  $K$ , que es función de la relación de las fracciones mol de un componente en diversas fases.

En este capítulo se analizan las bases teóricas que permiten "definir" dicha constante para poder así cuantificar, en forma aproximada, en un sistema heterogéneo cerrado el "proceso" de transferencia de masa entre fases, llámese este proceso separación, condensación, etc. el cual se presenta al cambiar las condiciones PVT que tiene el sistema; además de poder delinear el diagrama PVT correspondiente conocido comúnmente como diagrama de fases. Este diagrama se enfoca principalmente a la delimitación de la región de dos fases de cualquier solución, conocida su composición.

## DEFINICIONES PREVIAS:

La transferencia de masa de un componente entre las diversas fases ocurre solamente cuando la diferencia de potencial químico<sup>1</sup> existe, en los diferentes estados de agregación o estados físicos de dicho componente. Cuando el potencial químico de los componentes son iguales en las diversas fases existentes, el equilibrio termodinámico entre las fases está presente. Para "encontrar" la distribución de un componente entre una fase líquida y una fase gaseosa se ha "definido",<sup>2</sup> el concepto de "constante de equilibrio" la cual se restringe al tratamiento de los sistemas cerrados (o sistemas cuya masa se mantiene constante).

Para desarrollar el concepto anterior, debemos "justificar" el criterio de equilibrio en su forma general, para lo cual repasaremos algunos de los conceptos generales de termodinámica:

- Entalpía o contenido calorífico (H);
- Es la propiedad que define los cambios térmicos en un sistema, se expresa mediante la siguiente relación:

$$H = E + PV$$

en donde E es la energía interna, P la presión y V el volumen.

- Entropía (S);
- Es la propiedad que mide la habilidad de la energía para realizar trabajo: la entropía en un sistema solo depende de sus estados inicial y final, ya que por la segunda ley de la termodinámica el calor no se transforma en trabajo sin producir cambios permanentes bien sea en el sistema establecido o en sus proximidades. El cambio de entropía en una transferencia de masa (total o parcial) de una fase a otra, se produce por variación de la temperatura, el volumen y la presión del sistema, por lo que la entropía se emplea para medir la tendencia en un sistema para llevar a cabo un cambio.

- Energía libre:
- Es una medida de la "habilidad" de un sistema para realizar un trabajo útil. Se considera dos criterios para "evaluarla":

- Energía libre de Helmholtz (A);
- Es la suma de la energía interna (E) y el producto de la temperatura y la entropía de un sistema:

$$A = E - Ts$$

Esta relación se utiliza para definir el trabajo máximo hecho por un sistema. Debido a que el trabajo en un sistema se realiza a expensas del decremento en la energía libre de Helmholtz se designa a A como el contenido de trabajo máximo de un sistema.

1. Se define posteriormente.  
 2. Lewis, W.K. et al, Trans. ASME, Vol. 54, 1932  
 3. Souders M. Jr. C. W. Seltheimer et al, Ind. Eng. Chem. Vol. 24, 1932

■ **Energía libre de Gibbs (F);**

Es la suma de la entalpía y el producto de la entropía por la temperatura, esto es:

$$F = H + Ts$$

Esta propiedad definida así, nos permite obtener con mayor precisión el máximo de energía disponible en un proceso, ya que el trabajo que un proceso puede proporcionar no es necesariamente igual a la cantidad de energía disponible para realizar un trabajo útil.

■ **Fugacidad (f) y actividad (a);**

Para simplificar el tratamiento de aquellos casos en los cuales el modelo de gas ideal y de soluciones ideales no son aplicables, se definieron los conceptos de fugacidad y actividad en 1901<sup>1</sup> por Lewis. El término de fugacidad se refiere a la medida de la tendencia al escape que tiene un componente en una fase. Si la ecuación de energía libre para un sistema es dada por:

$$dF = -S dT + V_m dP$$

A una temperatura constante ésta se modifica a:

$$dF = V_m dP$$

En el caso particular donde la sustancia analizada es un gas ideal se tiene que;

$$V_m = \frac{RT}{P}$$

Para conservar ésta ecuación para sistemas no ideales, Lewis propuso una función (f), como sigue;

$$dF = RT d \ln f = V_m dP$$

donde f es la fugacidad del sistema; al integrar a temperatura constante entre dos estados con diferentes presiones, tenemos;

$$F - F^* = RT \ln \frac{f}{f^*} = \int_{P^*}^P V_m dP \quad \dots \dots \text{IV. a.1}$$

donde P\* es la presión en un estado standard arbitrario, ésta ecuación define una relación de fugacidades entre dos estados isotérmicos, la cual es equivalente a la siguiente ecuación ;

$$RT \ln f - RT \ln f^* = \int V_m dP - RT \ln P^* \quad \dots \dots \text{IV. a.2}$$

Es conveniente hacer notar que la fugacidad de cualquier sustancia tiene igualdad numérica con la presión, esto es, en un estado de gas ideal la

1. Lewis, G.N., Proc Am. Acad. Arts. Sci., Vol.37,1901

fugacidad es proporcional a la presión ; ya que un líquido o un sólido se evapora y por ende un gas tienden a aproximarse a un estado ideal, por conveniencia se representa al estado ideal con una presión  $P'$  y a una fugacidad  $f'$  correspondiente al estado estandar.

$$P' = f'$$

o bien

$$P = f$$

Para un estudio más riguroso y exhaustivo de este concepto puede referirse al trabajo de Tunell<sup>1</sup> en donde matemáticamente se muestra que:

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1$$

Además Tunell sugiere la siguiente relación, más, satisfactoria de fugacidad:

$$RT \ln f = RT \ln P - \int_0^P \alpha \, dP \quad \dots \dots \text{IV. a.3}$$

en donde  $\alpha$  es la función  $\langle (RT/P) - V_m \rangle$ , esta definición no introduce cambios en la evaluación numérica de la fugacidad, por lo que las ecuaciones de Lewis y Tunell dan la misma expresión para el cálculo de la fugacidad a partir de ecuaciones de estado. Una ecuación equivalente a la ecuación (IV. a.2) es dada por la relación:

$$\ln f = \frac{1}{RT} \int V_m \, dP$$

A la relación de fugacidades de un estado con respecto a un estado arbitrario standard a la misma temperatura fue llamada "actividad" por Lewis, siendo representada por "a". Así por definición:

$$a = \frac{f}{f'}$$

Por lo tanto la ecuación de Lewis queda modificada como:

$$F - F' = RT \ln a$$

#### CRITERIO DE EQUILIBRIO TERMODINAMICO:

En el artículo<sup>1</sup> "Sobre equilibrio de las sustancias heterogéneas" Gibbs enunció que: "Del aumento general de entropía que acompaña los cambios que ocurren en un sistema aislado cualesquiera, infiere naturalmente que, al llegar al máximo la entropía del sistema, se hallará éste en estado de equilibrio.", de dicho principio normativo, se tiene la siguiente relación de criterio de equilibrio dado por:

$$dE = 0 \quad ; \quad S, V \text{ constante} \quad \dots \dots \text{IV.1}$$

en donde E es la energía total que contiene el sistema.

<sup>1</sup>Josiah Willard Gibbs, American Journal of Science, Vol.14, 1874



Un criterio equivalente al anterior es el siguiente;

$$dF = 0 \quad ; \quad P, T \text{ constante} \quad \dots\dots \text{IV.2}$$

en donde F es la energía libre total del sistema.

Al considerar componentes puros o "soluciones" homogéneas de composición fija, las ecuaciones anteriores se expresan como siguen;

$$dE = T dS - P dV_m$$

$$dF = -S dT + V_m dP$$

en donde S es la entropía por unidad de masa o por mol.

Si consideramos que el número de moles de cualquier componente  $N_i$  (líquid) es independiente de los componentes restantes y cualquier variación en ellos causan un cambio de energía libre de la mezcla o solución, tendremos que;

$$dE = T dS - P dV + \left( \frac{\partial E}{\partial N_a} \right) dN_a + \dots + \left( \frac{\partial E}{\partial N_n} \right) dN_n \quad \dots\dots \text{IV.3}$$

en donde las derivadas parciales están evaluadas a S y V constantes, y cada una de las otras derivadas evaluadas con respecto a las demás componentes restantes, por lo que podemos escribir lo siguiente;

$$dE = -S dT + V dP + \left( \frac{\partial E}{\partial N_a} \right) dN_a + \dots + \left( \frac{\partial E}{\partial N_n} \right) dN_n \quad \dots\dots \text{IV.4}$$

Por definición;

$$F = E - T S + P V$$

teniéndose entonces que;

$$dE = -T dS + P dV = dF + S dT - V dP$$

Como los términos de los coeficientes  $dN$  en las ecuaciones (IV.3) y (IV.4) son idénticos se tiene que ;

$$\left[ \frac{\partial E}{\partial N_i} \right]_{S, V, N_a, \dots} = \left[ \frac{\partial F}{\partial N_i} \right]_{P, T, N_a, \dots}$$

Al tomar en consideración que los coeficientes están referidos a dos propiedades extensivas respectivamente. E y F, se les denominan como "cantidades molares"; Gibbs las llamó como "potencial químico", representado por  $\mu$ , esto con la finalidad de contar con una nomenclatura enfocada al tratamiento de equilibrio entre fases, el potencial químico puede ser evaluado de cuatro formas diferentes, de acuerdo al tipo de variables independientes elegidas, así se tiene que;

$$U = \left[ \frac{\partial E}{\partial N_1} \right]_{S,V,N_2,\dots} - \left[ \frac{\partial F}{\partial N_1} \right]_{P,T,N_2,\dots} - \left[ \frac{\partial H}{\partial N_1} \right]_{S,P,N_2,\dots} - \left[ \frac{\partial A}{\partial N_1} \right]_{V,T,N_2,\dots}$$

en donde A es la función de trabajo máximo por unidad masa o mol, H es la entalpía por unidad de masa o por mol.

El potencial químico de cualquier componente es la relación de la energía libre total de una transición de fase considerando una temperatura, una presión y una composición como constante en la fase "original". Sustituyendo los coeficientes por el potencial químico, U, en las ecuaciones (IV.3) y (IV.4), éstas se modifican como:

$$dE = T dS - P dV + U_a dN_a + \dots + U_n dN_n \quad \dots \quad \text{IV.5}$$

$$dF = -S dT + V dP + U_a dN_a + \dots + U_n dN_n \quad \dots \quad \text{IV.6}$$

por lo que se simplifican enormemente ambas ecuaciones.

Al considerar diversas fases ('', ... hasta n) en un sistema cerrado se tendrá que:

$$dF' = -S' dT + V' dP + U_a' dN_a' + \dots + U_n' dN_n'$$

$$dF'' = -S'' dT + V'' dP + U_a'' dN_a'' + \dots + U_n'' dN_n''$$

$$\dots \dots \dots$$

$$dF^n = -S^n dT + V^n dP + U_a^n dN_a^n + \dots + U_n^n dN_n^n \quad \dots \quad \text{IV.7}$$

esto es válido para una presión y temperatura que sea constante en todas las fases del sistema heterogéneo para tener un equilibrio termodinámico.

Por definición :

$$F = F' + F'' + \dots + F^n \quad \dots \quad \text{IV.8}$$

lo cual representa que la energía libre total de un sistema heterogéneo resulta de una suma de la energía libre de las fases que estén presentes.

Diferenciando la ecuación anterior:

$$dF = dF' + dF'' + \dots + dF^n \quad \dots \quad \text{IV.9}$$

Al considerar el criterio de equilibrio, dado por la ecuación (IV.2), se tiene que al combinar las ecuaciones (IV.7) y (IV.9) obtenemos ;

$$U_a' dN_a' + \dots + U_n' dN_n' + U_a'' dN_a'' + \dots + U_n'' dN_n'' + U_a^n dN_a^n + \dots + U_n^n dN_n^n = 0 \quad \dots \quad \text{IV.10}$$

Adicionalmente si la "masa" de cada componente se mantiene constante, debido a que se está considerando un sistema cerrado, se tiene que;

$$d N_a' + d N_a'' + d N_a''' + \dots + d N_a^n = 0$$

$$d N_b' + d N_b'' + d N_b''' + \dots + d N_b^n = 0$$

..... IV.11

Para satisfacer las ecuaciones (IV.10) y (IV.11) es necesario y suficiente que la siguiente condición de equilibrio sea verdadera:

$$U_a' = U_a'' = U_a''' = \dots = U_a^n$$

$$U_n' = U_n'' = U_n''' = \dots = U_n^n$$

..... IV.12

lo que significa que el potencial químico de un componente debe ser igual en todas las fases del sistema.

Nótese que la ecuación (IV.12) considera el caso en donde todos los componentes están presentes en todas las fases existentes en el sistema.

Por parte, la fugacidad de cualquier componente de una solución,  $\bar{f}_i$  o  $f_i$ , puede definirse por la siguiente ecuación:

$$dU_i = RT d \ln \bar{f}_i \quad \text{..... IV.13}$$

al integrar esta ecuación entre dos estados isotérmicos, se tiene ;

$$U_i - U_i^* = RT \ln \frac{\bar{f}_i}{f_i^*} \quad \text{..... IV.14}$$

donde  $U_i^*$  y  $f_i^*$  son respectivamente el potencial químico y la fugacidad de un componente referido a un estado standard inicial elegido arbitrariamente de presión y composición. La fugacidad de un componente puro en una solución, en donde  $f^*=P^*$ , es igual a:

$$f_i^* = X_i P^* \quad \text{..... IV.15}$$

en donde  $P^*$  es la presión más baja a la cual se puede comportar como un gas ideal la fase gaseosa "vaporizada" de la solución, y  $X_i$  es la fracción molar del componente en la solución líquida.

Por "definición" se tiene que:

$$U_i = RT \ln X_i + F_i^* \quad \text{..... IV.16}$$

Combinando las ecuaciones (IV.16) y (IV.15), se obtiene:

$$U_i = RT \ln \bar{f}_i + F_i^* - RT \ln P^* \quad \text{..... IV.17}$$

donde  $F_i'$  es la energía molar libre del componente a la presión  $P'$ .

La actividad de un componente en una solución puede ser definida como:

$$\bar{a}_i = \frac{\bar{f}_i}{f_{S_1}'} \quad \dots\dots \text{IV.18}$$

Por lo que, la ecuación (IV.14) se modifica como:

$$U_i - U_i' = RT \ln \bar{a}_i \quad \dots\dots \text{IV.19}$$

Si el estado standard es cualquier estado de un componente puro, se infiere que;

$$U_i = \left( \frac{\partial F}{\partial N_i} \right) = F_i \quad \dots\dots \text{IV.20}$$

en donde  $F_i$  es la energía molar libre del componente puro "i" y para esos casos se sustituye  $F'$  por  $U_i$ . Al sustituir la ecuación (IV.17) en la ecuación (IV.12) obtenemos otro criterio de equilibrio de fases expresado por:

$$\bar{f}_a' = \bar{f}_a'' = \dots = \bar{f}_a^\circ \quad \dots\dots \text{IV.21}$$

por lo que una condición de equilibrio necesaria es que las fugacidades de cualquier componente sea la misma en todas las fases presentes en el sistema. Comúnmente la ecuación (IV.21) se expresa como;

$$f_a' = f_a'' = \dots = f_a^\circ \quad \dots\dots \text{IV.22}$$

ya que para cualquier componente puro se infiere que;

$$\bar{f}_a = f_a \quad \dots\dots \text{IV.23}$$

Por otra parte las implicaciones de la fugacidad para mezclas gaseosas ideales mejor conocida como ley de Lewis y Randall, se deduce al suponer:

1) La fugacidad en el estado standard tiene un valor unitario (por definición del estado standard).

2) La mezcla gaseosa sigue la ley de Amagat (o de Leduc), la cual es dada por:

$$V = \sum n_i V_i' = V_m (n = \sum Y_i = 1) ; \text{ presión y temperatura constantes} \quad \dots\dots \text{IV.24}$$

por lo que a una P y T constantes los componentes se mezclan volumétricamente (o isométricamente).

Para un componente dado, tenemos la siguiente relación:

$$\frac{\bar{f}}{Y_1 P_1} = \frac{f}{P_1} \quad \dots\dots \text{IV.25}$$

obteniéndose finalmente;

$$\bar{f}_1 = Y_1 f_1 = (fs)_1 \quad \dots\dots \text{IV.26}$$

en donde  $f_i$  representa la fugacidad del componente  $i$ -ésimo considerado sin mezclarse (puro) y  $(fs)_1$  es la fugacidad del componente en la fase gaseosa. La ecuación de Lewis y Randall es aplicable a bajas presiones y con propiedades físicas de los componentes muy parecidos, como es el caso de las mezclas de hidrocarburos. Se puede decir que la ecuación de Lewis-Randall es análoga a la ecuación de Dalton.

Al analizar soluciones líquidas ideales al igual que para los gases ideales, los volúmenes de los componentes son aditivos por lo que siguen la ley de Amagat. En un equilibrio líquido-gas cada componente puro es considerado estable en las fases, por lo que en la fase líquida se tiene que;

$$\ln \bar{f}_1 = \frac{1}{RT} \int_p^P \frac{\partial V}{\partial N_1} dP + \ln X_1 + \ln P^* \quad \dots\dots \text{IV.27}$$

Por definición, para un componente "i" a una presión y temperatura, tenemos que:

$$\ln \frac{f_1}{f_1^*} = \frac{1}{RT} \int_p^P V_{m1} dP \quad \dots\dots \text{IV.28}$$

Al combinar la ecuación IV.27 y IV.28, considerando que  $f_1^* = P^*$  (gas ideal), se tiene que:

$$\ln \bar{f}_1 = \frac{1}{RT} \int_p^P (\bar{V}_{m1} - V_{m1}) dP + \ln X_1 + \ln f_1 \quad \dots\dots \text{IV.29}$$

Por definición de solución ideal, se tiene que;

$$\bar{V}_m = \bar{V}_{m1}^*$$

Finalmente obtenemos;

$$\ln \bar{f}_1 = \ln f_1 + \ln X_1$$

esto es:

$$\bar{f}_1 = X_1 f_1 = (fs)_1 \quad \dots\dots \text{IV.30}$$

(la ley de Raoult expresada en términos de fugacidad)

en donde  $\bar{f}_1$  es la fugacidad del componente líquido en la fase gaseosa,  $f_1$  es la fugacidad del componente puro. La ecuación anterior es análoga a la relación comúnmente llamada "ley de Raoult" la cual se expresa como:

$$\bar{P}_1 = X_1 P_1 = P_p \quad \dots\dots\dots ( ) \text{ 30.a}$$

la cual se aplica a una solución líquida ideal en donde el vapor es un gas ideal, en donde la presión parcial ( $P_p$ ) del vapor es proporcional al producto de la presión de vapor del solvente puro por su fracción molar.

Es bueno insertar una nota aclaratoria para evitar una confusión en las aplicaciones tanto de la ley de Lewis-Randall y la ley de Raoult expresada por medio de fugacidades. Se tiene que en un equilibrio líquido-gas la "fugacidad parcial ( $f_s$ )" de la ley de Lewis-Randall se denota como  $f_v$  y la "fugacidad parcial" de la ley de Raoult se escribe como  $f_l$ ; estas fugacidades parciales son iguales en un equilibrio termodinámico entre fases. Por otra parte se denotaran en este trabajo a la fugacidad de componentes puros como  $f_1^*$  y  $f_1^{\circ}$ .

La desviación de la idealidad de la ley de Raoult es expresada por:

$$P = \tau P_1^* X_1 \quad \dots\dots \text{ IV.31.a}$$

$$f_1 = \tau f_1^* X_1 = f_1^* a_1 \quad \dots\dots \text{ IV.31.b}$$

en donde  $\tau$  es un factor de corrección llamado coeficiente de actividad del componente, el cual se utiliza cuando el sistema es sometido a altas presiones. Si la fugacidad de un componente puro es expresada en términos de su presión de vapor,  $P_1^*$ , se tiene que:

$$f_1^* = \theta_1^* P_1^*$$

en donde  $\theta$  es un factor de corrección; por otra parte la fugacidad,  $f_1$ , de un componente en una solución se puede expresar como;

$$f_1 = \theta_1 P_1$$

Se tiene entonces que la ecuación IV.31.b toma la forma siguiente:

$$P_1 = \frac{\theta_1^* \tau_1}{\theta_1} P_1^* X_1 \quad \dots\dots \text{ IV.32.b}$$

A presiones suficientemente bajas, en donde la fugacidad es igual que la presión, se tiene que ;

$$f_1 = P_1 = P Y_1 = \tau_1 P_1^* X_1 = P_1^* a_1 \quad \dots\dots \text{ IV.33}$$

Es común expresar la desviación de la ley de Raoult por medio de diversas ecuaciones que involucran el coeficiente de actividad ( $\tau$ ), teniéndose los siguientes casos:

1) Cuando la presión del sistema es tal que el vapor es considerado como ideal y la fase líquida como no ideal, se tiene la siguiente expresión ;

$$\tau_1 = \frac{P Y_1}{P_1^{\circ} X_1} \exp \left[ - \frac{V_1}{RT} (P - P_1^{\circ}) \right] \approx \frac{P Y_1}{P_1^{\circ} X_1} \quad \dots \text{IV.34}$$

donde  $X_1$ ,  $Y_1$  son respectivamente las fracciones mol tanto del líquido como el gas;  $P_1^{\circ}$  es la presión de vapor saturado del componente puro a la temperatura considerada, el volumen del componente líquido "i" es  $V_1$  y  $P$  es la presión total del sistema.

2) Cuando la presión es alta, la fase vapor obedece la ley de L-R y adicionalmente la fase líquida no se comporta como ideal, la desviación de la ley de Raoult se expresa como;

$$f_1 = \tau_1 f_1^{\circ} X_1 \exp \left[ - \frac{V_1}{RT} (P - P_1^{\circ}) \right] \quad \dots \text{IV.35}$$

en donde  $f_1^{\circ}$  es la fugacidad del componente puro en estado líquido (calculado a  $P_1^{\circ}$  y la temperatura en cuestión); despejando  $\tau_1$  de la ecuación anterior obtenemos, al considerar  $f_1 = (f_1^{\circ})_{\vee} Y_1$ , lo siguiente:

$$\tau_1 = \frac{(f_1^{\circ})_{\vee} Y_1}{f_1^{\circ} X_1} \exp \left[ - \frac{V_1}{RT} (P - P_1^{\circ}) \right] \quad \dots \text{IV.36.a}$$

$$\ln \tau = (\ln (f^{\circ})_{\vee} - \ln (f^{\circ})) + \ln \frac{Y_1 V_1}{X_1 RT} (P - P_1^{\circ}) \quad \dots \text{IV.36.b}$$

La fugacidad puede ser expresada en términos de la presión y del volumen residual,  $\alpha$ , por medio de la ecuación de Tunell, se tiene que;

$$\ln (f_1^{\circ})_{\vee} = \ln P - \frac{1}{RT} \int_0^P \alpha \, dP \quad \dots \text{IV.37}$$

Como  $P$  es la presión del sistema, se tiene por lo tanto:

$$\ln f_1^{\circ} = \ln P_1^{\circ} - \frac{1}{RT} \int_0^{P_1^{\circ}} \alpha \, dP \quad \dots \text{IV.38}$$

Si la ecuación de estado de un gas es;

$$PV = RT + B P$$

en donde  $\beta$  es una constante virial del gas, el valor de  $\alpha$  es por lo tanto:

$$\alpha = -\beta$$

Combinando la ecuación IV.37 con la ecuación IV.38, se obtiene la siguiente relación:

$$\ln (f_1)_v - \ln f_1^o = \ln P - \ln P + \frac{1}{RT} \int_{P_1^o}^P \beta dP = \frac{\beta}{RT} (P - P_1^o) \quad \dots\dots \text{IV.39}$$

Combinando la ecuación anterior con la ecuación IV.36.b en términos de fugacidad obtenemos:

$$\ln \tau_1 = \ln \frac{P Y_1}{P^o X_1} + \frac{1}{RT} (\beta - V_1) (P - P^o) \quad \dots\dots \text{IV.40}$$

3) Cuando el vapor y el líquido en un sistema cerrado no son ideales, se tendrán desviaciones en las leyes de Lewis-Randall y de Raoult, por lo que se debe considerar que:

$$f_1 = \tau_1 (f_1^*)_v Y_1 \quad \dots\dots \text{IV.41}$$

donde  $\tau_1$  es el coeficiente de actividad en la fase gaseosa.

#### CONSTANTE DE EQUILIBRIO (K):

Una de las constantes más conocidas en la industria Petrolera, de entre muchas utilizadas y desarrolladas en ingeniería química, es la "constante de equilibrio" definida mediante la siguiente expresión:

$$K = \frac{Y_1}{X_1} \quad \dots\dots \text{IV.42}$$

Para distinguir esta constante de otras que se utilizan en la ingeniería química, muchos autores la denotan como  $K_x$ .

Una definición más formal esta dictada por el criterio de equilibrio.  $f_1 = f_v$ , esto es la fugacidad de la fase gaseosa y la fase líquida son idénticas. Este criterio expresado en términos de la ley de Lewis y de Raoult, nos da lo siguiente;

$$(f_1^*)_v Y_1 = (f_1^*)_l X_1 \quad \dots\dots \text{IV.43}$$

[Ley de Lewis-Randall = Ley de Raoult]

en donde  $(f_1^*)_v$  y  $(f_1^*)_l$  es la fugacidad tanto del componente gaseoso puro y líquido puro, respectivamente, medidos a la temperatura y presión de vapor de interés. En términos de la ley de Dalton y la ley de Raoult la ecuación IV.43 se expresa mediante la siguiente relación;

$$P Y_1 = (P_1)_v X_1 \quad \dots\dots \text{IV.44}$$

[Ley de Dalton = Ley de Raoult]



en donde P es la presión del componente gaseoso puro a una temperatura elegida y  $(P_1)_v$  es la presión de vapor del componente líquido puro a la temperatura escogida, al reacomodar la ecuación IV.43 y IV.44 y relacionarlas entre sí obtenemos ;

$$\frac{Y_1}{X_1} = \frac{(P_1)_v}{P} = \frac{(f_1^*)_1}{(f^*)_v} = \dots = \frac{(a)_1}{(a)_v} = K \quad \dots \text{IV.45}$$

Esta constante (K) puede ser evaluada de diferentes maneras, entre de las que sobresalen las siguientes;

- En forma ideal:  
Se evalúa directamente utilizando la relación dada por la ecuación IV.44 la cual relaciona a la vez a la ley de Dalton y la ley de Raoult o utilizando la ley de Lewis-Randall y la ley de Raoult expresadas en términos de fugacidad relacionadas éstas por la ecuación IV.43.
- En forma "analítica":  
Esta "modalidad" de cálculo considera las diferentes desviaciones de la idealidad, tanto de la fase gaseosa como de la fase líquida, las cuales están consideradas en diferentes casos de desviación expresadas en las ecuaciones anteriormente desarrolladas (en el rango de la ecuación IV.33 a la ecuación IV.41).
- En forma experimental:  
Se evalúa a partir de datos experimentales los cuales indican la distribución de un componente entre la fase gaseosa y la fase líquida, obteniéndose directamente de esta forma a partir de la definición el valor de la constante. El proceso experimental utilizado es el método de separación a composición constante.

La representación común de las constantes de equilibrio es mediante gráficas Log K vs Log P, teniendo como parámetro a la temperatura. La "forma general" de las curvas Log K vs Log P características de sistemas multicomponente se muestra en la figura IV.1. Se puede observar en ella, que a bajas presiones (las cuales no exceden de 300 psia en promedio) las pendientes tienden a ser unitarias. Al incrementarse el valor de la presión el valor de las constantes de equilibrio decrecen hasta un valor mínimo, y después crece al seguir incrementándose la presión, tendiendo a converger a la unidad, y esta una presión es única y típica del sistema analizado y se le denomina presión de convergencia; a menos de que la temperatura del sistema estudiado es la temperatura crítica, las fases en equilibrio tienen la misma composición en este caso la presión resulta ser la presión crítica del sistema. A otra temperatura la convergencia es aparente.

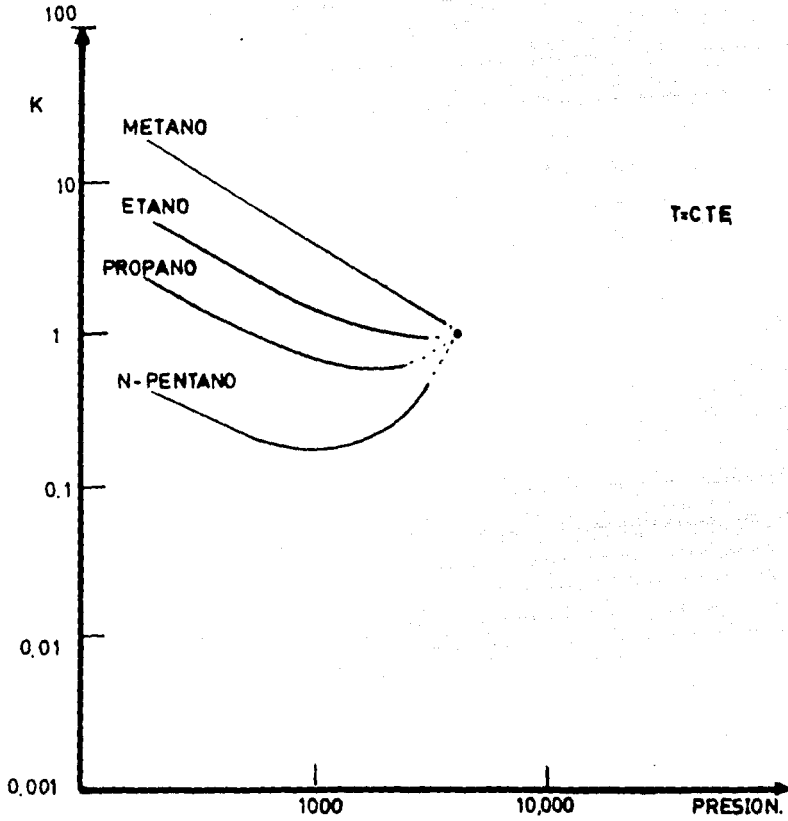


Figura IV.1 CONSTANTE DE EQUILIBRIO.

Se pudo observar conforme se desarrollaban diversas gráficas que en sistemas de hidrocarburos similares (ya sea aceite negro, aceite volátil, etc), presentan una configuración parecida en sus curvas  $\log p$  vs  $\log k$  y un valor aproximado en su presión de convergencia. Derivándose de esta manera una forma de representar los valores de la constante de equilibrio para componentes individuales cuando se aplica la corrección en la presión de convergencia<sup>1</sup> en la cual la constante de equilibrio de cada componente es siempre la unidad; Watson y colaboradores<sup>2</sup> presentaron un método en este sentido pudiéndose generar gráficas para cada componente con una presión de convergencia típica, basadas en los datos de las gráficas de sistemas multicomponentes conocidos.

#### BALANCE DE MATERIA:

En todo sistema multicomponente, que este en equilibrio sus fases, se debe satisfacer, para una presión constante y a una temperatura determinada, las siguientes condiciones de equilibrio:

$$Y_1 + Y_2 + Y_3 + \dots + Y_n = \sum Y_i = 1 \quad \dots \text{IV.46.a}$$

o sea

$$\sum Y_i = K_1 X_1 + K_2 X_2 + \dots + K_n X_n = 1 \quad \dots \text{IV.46.b}$$

Por lo tanto ;

$$X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_n = \sum X_i = 1 \quad \dots \text{IV.47.a}$$

La cual es equivalente a

$$\frac{Y_1}{K_1} + \frac{Y_2}{K_2} + \frac{Y_3}{K_3} + \dots + \frac{Y_n}{K_n} = \sum Y_i/K_i = 1 \quad \dots \text{IV.47.b}$$

Al involucrar el número de moles totales (N) del sistema, esté debe estar constituido por un número de moles en la fase líquida (L) y por un número de moles en la fase gaseosa (V), lo cual puede ser expresado de la forma siguiente;

$$N = L + V \quad \dots \text{IV.48}$$

al considerar la fracción molar en las dos fases, respecto a un componente, se tiene:

$$n_1 N = X_1 L + Y_1 V \quad \dots \text{IV.49}$$

1. a) White R.R. and G.G. Brown, Ind.Eng.Chem., Vol.34,1942.

b) Hanson G.H. et al, Ind.Eng.Chem., Vol.37,1945

2. a) Ganson W.B. and K.M. Watson, Nat Petroleum, T-258, August, 1949

b) Smith K.A and K.M. Watson, Chem.Eng.Prog.,Vol.45,1949

en donde  $n_i$  es la fracción molar de cualquier componente de la mezcla.

Sustituyendo la ecuación IV.42 en la ecuación IV.49 y despejando para  $x_1$ , obtenemos;

$$x_1 = \frac{N n_1}{L + V K_1} \quad \dots\dots \text{IV.50}$$

Por otra parte al sustituir la ecuación IV.42 en la ecuación IV.49 y despejando  $Y_1$ , tenemos;

$$Y_1 = \frac{N n_1}{(L/K) + V} \quad \dots\dots \text{IV.51}$$

Con lo anterior se tiene que al sustituir la ecuación IV.50 y la IV.51 respectivamente en las ecuaciones IV.46 y IV.47 obtenemos las siguientes ecuaciones;

$$\Sigma X_1 = \Sigma \left[ \frac{N n_1}{L + V K_1} \right] \quad \dots\dots \text{IV.52}$$

$$\Sigma Y_1 = \Sigma \left[ \frac{N n_1}{(L/K) + V} \right] \quad \dots\dots \text{IV.53}$$

El uso de las ecuaciones anteriores, permite el cálculo de las condiciones de presión y temperatura de un sistema, en el punto de burbujeo, en el rocío, así como en cualquier proporción de la fase líquida y la fase gaseosa que estén en equilibrio termodinámico.

## CAPITULO V: CONSIDERACIONES TEORICAS DE APLICACION.

### INTRODUCCION:

En la mayoría de los estudios o análisis y diseños realizados en ingeniería petrolera, se involucra en forma directa o indirecta el equilibrio termodinámico. Se puede decir que uno de las más importantes aplicaciones de dicho equilibrio el estudio de mezclas de hidrocarburos, está en lo concerniente al equilibrio líquido-vapor, el cual al poderse "predecir", ayuda y a la vez conforma una herramienta indispensable en el diseño de "sistemas" en donde se lleve a cabo una transferencia de masa, además de permitirnos considerar las implicaciones o limitaciones inherentes de estos "sistemas".

En este capítulo se hace mención del equilibrio del líquido-vapor enfocado a un sistema de hidrocarburos, empleando para ello los métodos utilizados para "predecirlo"; además se le da una "justificación teórica" a la clasificación de estos sistemas tomando en cuenta para ello los conceptos vistos en los capítulos precedentes.

### USO DE LA REGLA DE GIBBS EN EL COMPORTAMIENTO DE FASES:

Durante el desarrollo de la regla de fases, realizado en el capítulo II, se infirió que con sólo fijar la composición (C-1) de un sistema multicomponente es suficiente para caracterizarlo mediante cualquier "relación" gráfica o análitica de la forma P-T- $\delta$ , en donde  $\delta$  será cualquier variable dependiente (una propiedad que se quiera cuantificar).

Se ha aprendido de la experiencia acumulada en el estudio de los diversos sistemas de hidrocarburos, que la proporción en que estén presentes los compuestos dentro del sistema influye en última instancia en los valores "típicos" de las propiedades que caracterizan al mismo, figura V.1. Dentro de los sistemas de hidrocarburos estudiados, se ha encontrado la siguiente composición típica de los cuatro sistemas clasificados, estos son;

	Metano (% Mol)	Intermedios (% Mol)	Heptanos+ (% Mol)
A) Petróleo Negro	30	35	35
B) Petróleo Volátil	55	30	15
C) Gas Condensado	70	22	8
D) Gas Seco	90	9	1

Tabla: Composición típica de diferentes sistemas de hidrocarburos.  
(tomado del Report UT-719 de MacDonald R.C.)

Una de las características atribuibles a las relaciones P-V-T es la facilidad que nos da para fundamentar un tipo de clasificación de los yacimientos, figura V.2, la cual se basa en la comparación de la posición del punto crítico, en un diagrama P-T, con respecto a la temperatura y la presión a que están sometidos los fluidos originalmente en el yacimiento. Dicha clasificación está referida a la composición inicial u original con la cual se descubre el yacimiento, ya que al variar la composición debido a la explotación de que se hace objeto al yacimiento, la envolvente de la gráfica P-T cambia, y en consecuencia también se modifican las coordenadas de presión y temperatura crítica del sistema.

Una descripción de la figura V.2 nos permite conocer la terminología empleada en diagramas de fases;

#### CURVA DE ROCIO:

Es el lugar geométrico de los puntos de las coordenadas presión-temperatura, en donde se marca la transición de un sistema homogéneo

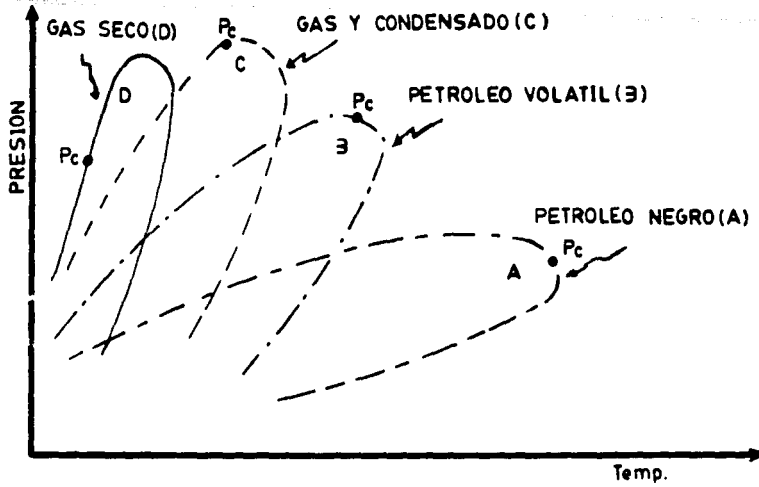


Figura V.1 DIAGRAMA P-V-T CON DIFERENTES SISTEMAS.

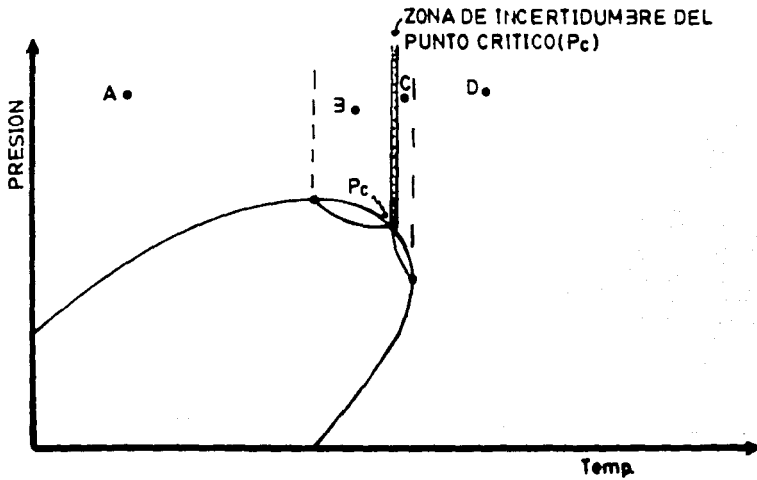


Figura V.2 CLASIFICACION REFERENCIADA DE SISTEMAS.

compuesto por una fase gaseosa a un sistema heterogéneo de dos fases, denotándose esto con la aparición de la primera gota de líquido.

#### CURVA DE BURBUJEO;

Es el lugar geométrico de los puntos de las coordenadas presión-temperatura, en donde se marca la transición de un sistema homogéneo compuesto por una fase líquida a un sistema heterogéneo de dos fases, denotándose esto con la aparición de la primera burbuja de gas.

#### CURVA DE SATURACIÓN;

A la envolvente que esta constituida por la curva de rocío y la curva de burbujeo se le denomina curva de saturación (la cual contiene al punto crítico); "fuera" del área formada por dicha envolvente solo existirá una fase, teniéndose por lo tanto un sistema homogéneo. Dentro del área de la envolvente coexistirá en equilibrio termodinámico el líquido y el vapor en un sistema heterogéneo.

#### PUNTO CRÍTICO;

Es la "condición" de presión y temperatura en donde las propiedades intensivas de la fase líquida y la fase gaseosa son idénticas. A la presión, volumen y temperatura en este punto se les denominan como críticas.

Un fenómeno implícito a las condiciones críticas es la llamada opalescencia crítica, la cual se caracteriza por un cambio de color del sistema en la región cercana al punto crítico. Kurata y Katz<sup>1</sup> consideran que este fenómeno de color ocurre dentro de un rango de temperatura de  $\pm 50$  F° de la temperatura crítica; en mezclas de hidrocarburos volátiles, se ha visto que la opalescencia es causada por la asociación de moléculas, tanto líquidas como gaseosas dentro de gotas minúsculas. Se ha observado que el fenómeno se acrecienta cuando en la mezcla aumenta la proporción de hidrocarburos intermedios.

Uno de los métodos para determinar las condiciones críticas, es mediante el trazo en una gráfica presión-temperatura de los datos experimentales del porcentaje de hidrocarburos líquidos del volumen original, en donde las curvas obtenidas con un valor de igual porcentaje se les denomina curvas de calidad, las cuales al extrapolarse "convergen" en un punto de la envolvente de saturación que corresponde al punto crítico.

#### CRICONDENTERMA;

Es la máxima temperatura a la cual coexisten la fase líquida y la fase gaseosa, en condición de equilibrio.

#### CRICONDENBARA;

Es la máxima presión a la cual coexisten la fase líquida y la fase gaseosa, en condición de equilibrio.

#### ZONA RETRÓGRADA;

Esta región esta referida a todo aquel fenómeno que está en oposición a lo observado; es de esperarse en un sistema cerrado, sometido a una temperatura constante, al decrecer la presión, la fase líquida tienda a disminuir

1. Kurata and Katz, Trans. AiChE., Vol. 39, 1942.



En 1895 Kuenen hizo referencias al fenómeno de condensación retrógrada (isotérmica de primera clase), el cual ocurre al disminuir la presión y también se refiere al fenómeno que en forma contraria se presenta, esto es, al fenómeno de vaporización retrógrada (isotérmica) el cual ocurre al incrementarse la presión. A estas zonas anómalas o retrógradas referidas a un diagrama de fases, se encuentran entre el punto crítico y la cricondenberma para el caso de la zona retrógrada isotérmica, y entre la cricondenberma y el punto crítico en el caso de la zona retrógrada isobárica.

Katz(1940) indicó la existencia de una doble condensación retrógrada en gases saturados, conteniendo estós hidrocarburos pesados y vapor de agua.

Un hecho a considerar en los sistemas multicomponentes es que la composición define al punto crítico, por lo que al incrementarse la proporción de hidrocarburos ligeros (C1-C2) en presencia de hidrocarburos intermedios<sup>1</sup> en el sistema, el valor de la temperatura crítica decrece, y en consecuencia puede esperarse que en el sistema se presente el fenómeno de condensación retrógrada isotérmica como puede inferirse de la tabla V.1.

Pirson cita que "mientras que los procesos normales de vaporización y condensación están principalmente asociados con la atracción mutua de las moléculas mas pesadas, los procesos retrógrados están asociados con la atracción entre las moléculas "livianas" y "pesadas". El primer tipo de atracción tiende a atraer las moléculas hacia la fase líquida, mientras que el segundo tipo tiende a atraerlas hacia la fase gaseosa, cuando la fase es suficientemente densa, es decir, a altas presiones".

#### *METODOS COMPOSICIONALES:*

Para determinar las propiedades de la mezcla de hidrocarburos que contiene un yacimiento se lleva a cabo una simulación a las condiciones correspondientes del yacimiento, empleando para ello procesos de liberación conocidos comunmente como analisis PVT, en los cuales es difícil de decir cual de ellos al ser empleados reproducen realmente lo que ocurre en el yacimiento.

Pirson en base a las investigaciones realizados por Katz en 1940, comenta que se presenta una similitud en los resultados de los diversos procesos de liberación siempre y cuando los decrementos de presión durante la realización de los mismos sean muy pequeños.

---

1.- Se puede considerar a los hidrocarburos intermedios (C3-C6), en terminos relativos, intermedios entre verdaderos gases y verdaderos líquidos.

Jacoby y Berry indicaron que los análisis PVT rutinarios que se realizan en base a muestras de hidrocarburos no representaban adecuadamente el "agotamiento" en todos los yacimientos, por lo que ellos propusieron el uso de métodos composicionales, asentando con ello las bases para su empleo; estos métodos representan o simulan con una mayor aproximación el "agotamiento" de un yacimiento, ya que en éstos se consideran el cambio de composición de los hidrocarburos al variar las condiciones del yacimiento.

Los criterios básicos utilizados en estos métodos composicionales están dadas por las ecuaciones IV.52 y IV.53, que representan las ecuaciones de balance de materia, y que son:

$$\Sigma X_1 = \Sigma \frac{N n_1}{L + V K_1} \quad \dots\dots \text{IV.52}$$

$$\Sigma Y_1 = \Sigma \frac{N n_1}{(L/K_1) + V} \quad \dots\dots \text{IV.53}$$

Para comprender la utilidad de estas ecuaciones, analicemos los siguientes dos casos extremos en los cuales se considera al número de moles totales del sistema como unitario ( $N=1$ ).

Uno de ellos se presenta cuando se tiene un número de moles en la fase líquida igual a cero ( $L=0$ ) y el número de moles en la fase gaseosa es igual a uno ( $V=1$ ), se tendrá que las ecuaciones IV.52 y IV.53 toman la forma siguiente;

$$\Sigma X_1 = \Sigma \frac{n_1}{V K_1} = \text{constante} = \Sigma \frac{n_1}{K_1} = 1 \quad \dots\dots \text{V.1}$$

$$\Sigma Y_1 = \Sigma \frac{n_1}{1} = \Sigma n_1 = \Sigma X_1 K_1 \quad \dots\dots \text{V.2}$$

Por definición se tiene que  $\Sigma X_1=1$ ; al cumplirse esta condición expresada por la ecuación V.1, se puede determinar el punto de rocío en un sistema ya que en este punto, el valor de la fracción molar total del sistema, le corresponde a la fase gaseosa ( $V$ ). Para determinar el punto de rocío se debe utilizar un proceso de ensaye y error en el cual se toma como constante a una de las coordenadas termodinámicas (la presión o la temperatura), para obtener una serie de valores de la constante de equilibrio ( $K$ ), de acuerdo a la composición del sistema, que cumplan con las condiciones de equilibrio expresadas; al cumplirse la condición dada por la ecuación V.1, se obtiene por este proceso iterativo los valores correspondientes de la presión y la temperatura del punto de rocío.

El siguiente caso se presenta en el punto de burbujeo al tener un número de moles de la fase líquida igualados a uno ( $L=1$ ) y el número de moles en la fase gaseosa se considera igual a cero ( $V=0$ ), por lo que las ecuaciones IV.52 y IV.53 toman la siguiente forma;

$$\Sigma X_1 = \Sigma \frac{n_1}{1} = \Sigma n_1 \quad \dots V.3$$

$$\Sigma Y_1 = \Sigma \frac{n_1}{(1/K_i)} = \text{constante} = \Sigma n_i K_i = 1 \quad \dots V.4$$

obteniéndose el punto de burbujeo por un proceso de ensaye y error, en un proceso similar al realizado con el punto de rocío, solo que en éste caso se debe cumplir la condición definida por  $\Sigma Y_1=1$ , representada por la ecuación V.4, obteniéndose de esta forma los valores correspondientes de la presión y la temperatura del punto de burbujeo.

Al involucrar la regla de fases en los dos casos anteriores, se tiene un sistema monovariante, por lo que el equilibrio termodinámico del sistema queda definido en función de una sola variable, ya sea la presión o la temperatura. Se debe recordar que en ambos casos anteriormente expuestos, demarcan la transición de un sistema homogéneo a uno heterogéneo. Dentro de la región termodinámica que presenta un equilibrio entre dos fases, la cual se determina por medio de un proceso de ensaye y error, utilizando para ello condiciones expresadas por las ecuaciones IV.46.a, IV.47.a, IV.52 y IV.53, durante dicho proceso se debe conocer la composición total del sistema elegido.

Para simplificar el proceso de cálculo de la región de dos fases, se debe considerar que el estado termodinámico final del sistema analizado, resultará monovariante, y que a una presión y temperatura dada, tendremos un valor de número mol tanto de la fase líquida como de la fase gaseosa. Para evitar complicaciones se mantiene constante a uno de los dos grupos de variables (L y V o P y T), para determinar así, los valores de la constante de equilibrio que cumplan con las condiciones antes mencionadas. En consecuencia al realizar el proceso de ensaye y error a una presión y temperatura constantes, se podrá obtener a partir de una variación en las fracciones molares del gas (V) y del líquido (L) los valores adecuados de la constante K que se ajustan con las condiciones de balance de materia, esto es,  $\Sigma X_1=1$  y  $\Sigma Y_1=1$ , pudiéndose de esta manera determinar la composición líquida y gaseosa en equilibrio termodinámico. Un cálculo similar acontece cuando se considera en el proceso de ensaye y error, un valor constante de las fracciones molares del gas (V) y del líquido (L) con respecto a una variación de una de las coordenadas termodinámicas, es decir, de la presión o la temperatura (debido a que la regla de fases nos indica que el sistema es monovariante). Un complemento a este análisis "composicional", en esta región termodinámica, es la determinación de la densidad de la fase líquida en equilibrio, mediante la utilización de correlaciones elaboradas en base a diversas consideraciones y con diferentes sistemas de hidrocarburos.

El hecho de que las constantes de equilibrio dependa de la presión, de la temperatura y de la composición, permite reflejar el equilibrio líquido-gas en una muestra de hidrocarburos. Al variar el valor de la presión y/o temperatura en un sistema monovariante, la fase líquida

tiende a sufrir un cambio en su composición. Si se "aislase" el residuo líquido de ese nuevo valor de coordenadas termodinámicas, tendríamos que la presión de convergencia de ese "nuevo sistema" será diferente al sistema original; obteniéndose de esta forma un equilibrio líquido-gas con respecto a un valor de Presión y temperatura.

El hecho anterior ha respaldado el uso generalizado de gráficas de constante de equilibrio, las cuales reflejan diferentes valores en la presión de convergencia debido al tipo de sistema utilizado para generarlas por medio de liberación flash; en consecuencia uno de los usos más frecuentes de éste tipo de cálculos es la determinación de las denominadas condiciones de separación, así como de las composiciones tanto del gas y del líquido en equilibrio, lo cual permite obtener un valor de la presión y temperatura de separación superficial en una muestra de hidrocarburos, factor importante, para un diseño óptimo de las condiciones de separación diferencial.

Una presión de separación y/o estabilización adecuada nos permite obtener recuperaciones adicionales de hidrocarburos líquidos, sobre todo en el caso de aceite volátiles o sistemas de alto contenido de hidrocarburos intermedios, los cuales de no separarse adecuadamente implicaría un subdiseño en la planta de tratamiento (entiéndase baterías en caso de hidrocarburos líquidos) y en los gasoductos en última instancia, pudiéndose presentar problemas tales, como la quema de las gasolinas "crudas" condensadas, por lo que en este tipo de hidrocarburos se ha recomendado el uso de equipos especializados denominados estabilizadores y/o el enfriamiento de la corriente de los fluidos, lo cual nos permite tener recuperaciones adicionales en líquidos que van de 10 a 15% .

A nivel de yacimiento, se combina la ley de Darcy con la ecuación de continuidad, lo cual nos permite derivar ecuaciones que "conservan" la masa de cada uno de los constituyentes que conforman las fases, considerando para ello la existencia del equilibrio termodinámico entre las fases.

Al resolver numéricamente las ecuaciones anteriores se obtiene un modelo que nos permite afectar simulaciones numéricas del comportamiento del yacimiento, involucrando el cambio de composición de los fluidos mediante un tratamiento multicomponente.

Un simulador composicional puede reproducir "cualquier" tipo de proceso que ocurra en el yacimiento, que sea sensible a la variación de los fluidos que componen al yacimiento. La consistencia de los resultados se ve afectado en la cercanía del punto crítico, en donde la composición de los fluidos tiende a hacer igual a la composición crítica, por lo que se debe cumplir que el valor de la constante de equilibrio (K) se debe aproximar 1.0, a una presión cercana a la presión convergencia (en simuladores composicionales la presión de convergencia es definida como la presión de la mezcla en el punto crítico). El uso de ecuaciones ajustadas para reproducir los valores de la constante de equilibrio, presenta limitaciones debido a las modificaciones que se tienen que realizar para algu-

gunos componentes, sobre todo para el metano y las fracciones pesadas, en los parámetros de dichas ecuaciones es necesario eliminar posibles inconsistencias implícitas en las cercanías del punto crítico. Por otra parte en la determinación de las propiedades de los fluidos se hace uso de ecuaciones de estado debido a la gran diversidad de relaciones termodinámicas que se pueden generar con ellas, pero se debe observar que las ecuaciones de estado eligidas para este propósito deben representar de la manera más cercana posible el comportamiento general de los fluidos estudiados.

### CONCLUSIONES:

Este trabajo pretende remarcar la necesidad de comprender de lo que es el equilibrio termodinámico y su fundamentación teórica, y los antecedentes de termodinámica empleados en ingeniería petrolera, resaltando con ello que muchas de las aplicaciones de estos conceptos se emplean sin un conocimiento concreto sobre ellos, así como de sus implicaciones, como lo que sucede con la regla de fases, está nos permite tener una fundamentación del manejo de diagramas de fases o relaciones de equilibrio P-V-T, así como la utilización de los diagramas triangulares, muy utilizadas en estudios de recuperaciones.

Con relación a las ecuaciones de estado, se puede mencionar la existencia de un conocimiento limitado de la gran diversidad de las ecuaciones existentes (más de cien actualmente) y como consecuencia de ello, el desconocimiento de como fueron desarrolladas, ocasionando serias limitaciones de aplicación. Esto da lugar a que el estudio y análisis del comportamiento de éstas dentro de la industria petrolera se limite a unas cuantas. Por otra parte se puede inferir la existencia de un uso indiscriminado de gráficas o correlaciones sin tener un conocimiento de sus limitaciones, como en la de Katz, que se desarrolló para representar el factor de compresibilidad y que contiene un rango de error alrededor del 15%, teniéndose como el caso anterior un error apreciable en las gráficas de la constante de equilibrio, originándose con ello un uso indebido y por lo tanto un desconocimiento parcial de los conceptos que maneja un ingeniero así como de los elementos (ya sea gráficas u otro tipo) en que se apoyan para su aplicación.

Como conclusión se puede decir que entre más se conozca lo es el equilibrio termodinámico, más provecho se podrá obtener del petróleo y sus derivados.

## APENDICE A :

### NOTAS COMPLEMENTARIAS DEL CAPITULO TRES

#### 1) Uso de la ecuación general termométrica;

La ecuación termométrica se expresa como:

$$t-t_0 = A (w-w_0)/\Delta i \quad \dots\dots\dots A.1$$

en donde  $\Delta i = w_1 - w_0$ , siendo  $w_1$  uno de los puntos de referencia de  $w$  (propiedad termométrica) el cual comunmente es referido al punto de ebullición del agua.  $w_0$  es el punto restante de  $w$ , el cual tiene el valor "mas bajo" de ambos, como se infiere los puntos de referencia utilizados en las distintas escalas son distintos.

Consideremos el siguiente ejemplo; en una muestra de gas nitrógeno, sometido a una presión de 800 torr, se ha encontrado los siguientes datos:

Volumen (ml)	° C ( temperatura )	° F
24.87	100.0	212.0
20	27.0	80.6
18.200667	0.01	32.018
18.2	0.0	32.0
17.014815	- 17.777	0.0
0.00	- 273.16	- 460.0

Utilizemos éstos datos para demostrar el uso de la ecuación A.1:

a) En la escala celsius:

$$t-t_0 = A (w-w_0)/\Delta i$$

Si consideramos  $A = 100$ ,  $w_1 = w_{100}$  y  $t_0 = 0^\circ \text{C}$ , se tiene que:

a.1) Al escoger el punto de ebullición y el punto de congelación del agua se observa que :

$$t(^{\circ}\text{C}) = 100 (w - w_0) / (w_{100} - w_0) + t_0$$

Si  $t_0 = 0^\circ \text{C}$ , entonces;

$$t(^{\circ}\text{C}) = 100 (w - w_0) / (w_{100} - w_0) + 0^\circ \text{C} \quad \dots\dots\dots \text{A.2}$$

Al sustituir,  $w_0 = 18.2 \text{ ml}$ ,  $w_{100} = 24.87 \text{ ml}$ , tendremos que:

$$\begin{aligned} t(^{\circ}\text{C}) &= 100(20 - 18.2) / (24.87 - 18.2) + 0^\circ \text{C} \\ &= 26.986507^\circ \text{C} \approx 27^\circ \text{C} \end{aligned}$$

a.2) Al escoger el punto de ebullición y la temperatura corporal de un ser humano sano, se presenta la siguiente pauta;

$$t(^{\circ}\text{C}) = 73 (w - w_{37}) / (w_{100} - w_{37}) + 37^\circ \text{C}$$

al sustituir  $w_{37} = 20.666667 \text{ ml}$  y  $w_{100} = 24.87 \text{ ml}$ , tendremos que para;  $w = 20 \text{ ml}$ , lo siguiente

$$\begin{aligned} t(^{\circ}\text{C}) &= 63 (20 - 20.666667) / (24.87 - 20.666667) + 37^\circ \text{C} \\ &\approx 27^\circ \text{C} \end{aligned}$$

b) Escala Fahrenheit:

b.1 Al escoger la temperatura mas baja obtenida al mezclar NaCl y hielo y adicionalmente al punto de ebullición del agua, es decir los puntos de referencia normales o preestablecidos para la escala Fahrenheit, la ecuación A.1 se transforma al considerar que  $A = 212$ , como:

$$t(^{\circ}\text{F}) = 212 (w - w_0) / (w_{212} - w_0) + t_0$$

Al considerar  $t_0 = 0^\circ \text{F}$ , se tiene que la ecuación anterior queda expresada como:

$$t(^{\circ}\text{F}) = 212 (w - w_0) / (w_{212} - w_0) + 0^\circ \text{F}$$



APENDICE A

85

Si consideramos que  $W_0=17.014815$  ml,  $w_{212}= 24.87$  ml, entonces al escoger  $w= 20$  ml se tiene que:

$$t(^{\circ}\text{F})= 212(20-17.014815)/(24.87-17.01815) + 0^{\circ}\text{F} \\ = 80.565794 ^{\circ}\text{F} \approx 80.6 ^{\circ}\text{F}$$

b.2) Al considerar los puntos de referencia "clásicos" (puntos de la escala celsius) se tiene que;

$$t(^{\circ}\text{F})= 180 (w-w_{32})/(w_{212} - w_{32}) + 32 ^{\circ}\text{F}$$

al sustituir  $w_{32}=18.2$ ml,  $w_{212}= 24.87$  ml, considerando  $w=20$  ml se tiene que;

$$t(^{\circ}\text{F})= 180 (20- 18.2)/(24.87-18.2) + 32 ^{\circ}\text{F} \\ = 80.575 ^{\circ}\text{F} \\ \approx 80.6 ^{\circ}\text{F}$$

Como se ha visto, al conocer el comportamiento de una propiedad termométrica se puede calibrar y/o encontrar cualquier temperatura, esto mediante el uso adecuado de la ecuación general termométrica; para usarla "facilmente" dicha ecuación se ha dispuesto de puntos de referencia standard, teniéndose en consecuencia la "duplicación" de las escalas al disponer solamente de "un punto de referencia".

De los puntos de referencia mas conocidos se tiene al punto triple del agua, el cual tiene un valor de  $0.01 ^{\circ}\text{C}$  ( $273.16$  K) .

A continuación se genera un ejemplo en donde se enfatiza la utilización de "Un punto de referencia", el punto restante va implícito al considerarlo como la temperatura mas baja posible esto es el cero absoluto, siguiendo con el análisis de nitrógeno, la ecuación A.1 se transforma como;

$$t(^{\circ}\text{C})=273.16(w-w_{-273.16})/(w_{0.01} - w_{-273.16}) -273.16 ^{\circ}\text{C}$$

si  $w_{-273.16}=0$  ml y  $w_{0.01} =18.200667$  ml, se tendra, al considerar  $w=20$  ml lo siguiente :

$$t(^{\circ}\text{C})= 273.15 (20-0)/(18.200667) - 273.16 ^{\circ}\text{C} \\ = 26.99 ^{\circ}\text{C} \\ \approx 27 ^{\circ}\text{C}$$

2) **Propiedades termométricas más comunes;**

Las propiedades termométricas más comunmente usadas en la normalización de las escalas de temperaturas son las siguientes;

- a) Expansión del volumen a presión constante.
- b) Incremento de presión en líquidos y gases a volumen constante.
- c) Presión de vapor de líquidos.
- d) Resistencia eléctrica de los metales.
- e) La variación de la F.E.M. (fuerza electromotriz).
- f) Miscelaneos (diversos).

Punto de referencia	° C (temperatura)
Ebullición del oxígeno	- 182.97
Ebullición del azufre	444.60
Fusión del zinc	419.50
Fusión del antimonio	630.50
Fusión de la plata	960.80
Fusión del oro	1063.00

Tabla A.1. Puntos de referencia medidos a presión atmosférica.

**BIBLIOGRAFIA:**

- 1.- B.C Craft and M.F.Hawkins: "INGENIERIA APLICADA DE YACIMIENTOS PETROLIFEROS", Editorial Tecnos, 1968.
- 2.- Sylvian J. Pirson: "OIL RESERVOIR ENGINEERING", McGraw-Hill Book Company, Inc. 1958.
- 3.- Richard V. Hughes: "OIL PRPERTY VALUATION", Robert E. Krieger publishing Company Huntington, 1978.
- 4.- L.P.Drake: "FUNDAMENTALS OF RESERVOIR ENGINEERING", Elsevier Scientific Publishing Company, 1978.
- 5.- R.L. McCoy: "MICROCOMPUTER PROGRAMS FOR PETROLEUM ENGINEERING, VOLUME 1: RESERVOIR ENGINEERING AND FORMATION EVALUATION", Gulf. Publishing Company Book Division. 1983.
- 6.- H.B.Crichlow: "MODERN RESERVOIR ENGINEERING: A SIMULATION APPROACH" Prentice-Hall, Inc. 1977.
- 7.- James Coull and Edward B. Stuart: "EQUILIBRIUM THERMODYNAMICS", John Wiley and Sons, Inc. 1964
- 8.- Fco. Garaicochea Y F. Samaniego Verduzco: "TEMAS SELECTOS SOBRE LA CARACTERIZACION Y LA EXPLOTACION DE YACIMIENTOS CARBONATADOS", Colegio De Ingenieros Petroleros A.C.
- 9.- W.D. McCain: "THE PROPERTIES OF PETROLEUM FLUIDS". Petroleum Publishing Company, 1973.
- 10.-M.B. Standing: "VOLUMETRIC AND PHASE BEHAVIOR OF OIL FIELD HYDROCARBON SYSTEMS", Reinhold Publishing Corporation, 1952.
- 11.-AMIX et.al.: "PETROLEUM RESERVOIR ENGINEERING", McGRAW-HILL Book Company, Inc.
- 12.- F.W. Cole: "RESERVOIR ENGINEERING MANUAL", Gulf. Publishing Company Book Division, 1969.
- 13.- R. Jacoby and L. Yarboroug: "RESERVOIR FLUIDS AND THEIR USES", IND. ENG. CHEM. Vol.59, OCT 1967.
- 14.- Norman J. Clark: "ADJUSTING OIL SAMPLE DATA FOR RESERVOIR STUDIES", JPT, Feb 1962.

- 14a.-Norman J. Clark: "SAMPLING AND TESTING GAS RESERVOIR SAMPLES", JPT, March 1962.
- 14b.-Norman J. Clark: "THEORETICAL ASPECTS OF OIL AND GAS EQUILIBRIUM CALCULATIONS", JPT, April 1962.
- 14c.-Norman J. Clark: "PRACTICAL APPLICATIONS OF OIL AND GAS EQUILIBRIUM CALCULATIONS", JPT, May 1962.
- 15.- W.M. Brumment et.al. : "RESERVOIR DESCRIPTION BY SIMULATION AT SACROC A CASE HISTORY", JPT, Oct 1979.
- 16.- Keith H. Coats: "SIMULATION OF GAS CONDENSATE RESERVOIR PERFORMANCE". JPT, Oct 1985.
- 17.- A.G. Schilijer: "SIMULATION OF COMPOSITIONAL PROCESSES: THE USE OF PSEUDOCOMPONENTS IN EQUATION OF STATE CALCULATIONS", SPE Reservoir Engineering, Septs 1986.
- 18.- K.H. Coats and G.T. Smart: "APPLICATION OF A REGRESSION BASED EOS PVT PROGRAM TO LABORATORY DATA", SPE Reservoir Engineering, May 1986.
- 19.- C.R. Dodson and E.H. Mayer: "APPLICATIONS OF LABORATORY PVT DATA TO RESERVOIR ENGINEERING PROBLEMS". TRAS AIME, Vol.198, 1953.
- 20.-P.L.Mosses: "ENGINEERING APLICATONS OF PHASE BEHAVIOR OF CRUDE OIL AND CONDENSATE SYSTEMS", JPT, July 1986.
- 21.-K. GLOWARCKI: "DISCUSSION OF ENGINEERING APLICATONS OF PHASE BEHAVIOR OF CRUDE OIL AND CONDENSATE SYSTEMS", JPT, June 1989.
- 22.-G.H. Whitson and Stein B. Torp: "EVALUATING CONSTANT-VOLUME DEPLETION DATA", JPT, May 1983.
- 23.-C.H. Cronquist: "DIMENSIONLESS PVT BEHAVIOR OF GULF COAST RESERVOIR OILS", JPT, May 1973.
- 24.-K.H. Kilgren: "PHASE BEHAVIOR OF A HIGH-PRESSURE CONDENSATEM RESERVOIR FLUID". JPT, August 1966.
- 25.-Don Garies: "RECONCILIATION OF OUR PHASE -BEHAVIOR CONCEPT WITH THE OBSERVED PATTERN OF NATURAL HIDRICARBON OCCURENCE", SPE 3151.

- 26.-A.B.Cook et al. : "SPECIAL CONSIDERATIONS IN PREDICTING RESERVOIR PERFORMANCE OF HIGHLY VOLATILE TYPE OIL RESERVOIRS", TRANS AIME, Vol. 192, 1951.
- 27.-L.R. Smith et al. : "EQUILIBRIUM REVASPORIZATION OF RETROGRADE CONDENSATE BY DRY GAS INJECTION", SPEJ, March 1968.
- 28.-B.H. Sage et al. : "VOLUMETRIC BEHAVIOR OF OIL AND GAS FROM A LOUISIANA FIELD I", TRANS AIME, Vol. 189, 1950.
- 29.-B.H. Sage et al. : "VOLUMETRIC BEHAVIOR OF OIL AND GAS FROM A LOUISIANA FIELD II", TRANS AIME, Vol. 195, 1951.
- 30.-F.H. Allen et al. : "PERFORMANCE CHARACTERISTICS OF A VOLUMETRIC CONDENSATE RESERVOIR", TRANS AIME, Vol. 189, 1950.
- 31.-Barnett F. Dodge: "CHEMICAL ENGINEERING THERMODYNAMICS". McGraw Hill Book Company, Inc. 1944.
- 32.-Mark W. Zemansky: "CALOR Y TERMODINAMICA, Editorial Aguilar, 1964.
- 33.-"ENCICLOPEDIA DE LA CIENCIA Y DE LA TECNICA", Ediciones DANEA, 1977.
- 34.-E.I. Organick et al. : "PREDICTION OF SATURATION PRESSURES FOR CONDENSATE-GAS AND VOLATILE-OIL MIXTURES", TRANS AIME, Vol. 195, 1952.
- 35.-Harvey T. Kennedy: "BUBBLE FORMATION IN SUPERSATURATED HYDROCARBON MIXTURES", TRANS AIME, Vol. 195, 1952.
- 36.-M. J. Rzasa: "THE COEXISTENCE OF LIQUID AND VAPOR PHASES AT PRESSURES ABOVE 10,000 PSI", TRANS AIME, Vol. 189, 1950.
- 37.-R.H. Jacoby: "EQUILIBRIUM VAPORIZATION RATIOS FOR NITROGEN METHANE CARBON DIOXIDE, ETHANE AND HYDROGEN SULFIDE IN ABSORBER OIL-NATURAL GAS AND CRUDE OIL-NATURAL GAS SYSTEMS", TRANS AIME, Vol. 195, 1952.
- 38.-O.L. Culberson: "PHASE EQUILIBRIA IN HYDROCARBON-WATER SYSTEMS IV-VAPOR-LIQUID EQUILIBRIUM CONSTANTS IN THE METHANE-WATER AND ETHANE-WATER SYSTEMS", TRANS AIME, Vol. 192, 1952.
- 39.-J.W. Watts: "A COMPOSITIONAL FORMULATION OF THE PRESSURE AND SATURATION EQUATIONS", SPE Reservoir Engineering, May 1986.

- 40.- J.A Langhoff and C.H. Wu: "CALCULATION OF HIGH-TEMPERATURE CRUDE OIL/ VAPOR SEPARATION USING SIMULATED DISTILLATION DATA", SPE Reservoir Engineering, Sept 1986.
- 41.-R.H.Jacoby and V.J. Berry, JR: "A METHOD FOR PREDICTING DEPLETION PERFORMANCE OF A RESERVOIR PRODUCING VOLATILE CRUDE OIL", TRANS AIME, Vol. 210, 1957.
- 42.-F.O Reudelhuber: "A COMPOSITIONAL MATERIAL BALANCE METHOD FOR PREDICTION FROM VOLATILE OIL DEPLETION DRIVE RESERVOIR", TRANS AIME, Vol.210, 1957.
- 43.-E.P.Burtchaeil: "RESERVOIR PERFORMANCE OF A HIGH RELIEF POOL",T.P.2645 .1949.
- 44.-J.R.Welker and D.D.Dunlop: "PHYSICAL PROPERTIES OF CARBONATED OILS", TRANS AIME, 1963
- 45.-R.B. Grieves and George Thodos: "THE CRICONDENTHERM AND CRICONDENBAR TEMPERATURES OF MULTICOMPONENT HYDROCARBON MIXTURES", SPEJ, Dec 1963.
- 46.-J.L.Basbush: "A METHOD TO DETERMINE K-VALUES FROM LABORATORY DATA AND ITS APPLICATIONS". SPE 10127.
- 47.-G.R. Chopin: "CHEMISTRY". General Learning Corporation, 1970.
- 48.-Van Ness and Abbott: "CLASSICAL THERMODYNAMICS OF ELECTROLYTE SOLUTION WITH APPLICATIONS TO PHASE EQUILIBRIA", McGraw Hill Chemical Series, 1982
- 49.-Mark y Prutton: "FUNADAMENTOS DE FISICQUIMICA", Limusa-Wiley.
- 50.-Moreno Molina L. F. : "COMPARACION DE 30 ECUACIONES DE ESTADO PARA PREDECIR PROPIEDADES DE SUSTANCIAS PURAS Y DE MEZCLAS", Tesis UNAM México, 1984.
- 51.-Reid R.C.: "THE PROPERTIES OF GASES AND LIQUIDS", McGraw Hill Company, 1986.
- 52.-F.D. Ferdusen: "THE PHASE RULE". Butterworths and Co., London, 1966.
- 53.-Eduard Hála: "VAPOR-LIQUID EQUILIBRIUM DATA AT NORMAL PRESSURES", Pergamon Press.

- 54.-L.X Nghiem and Y.K.: "APPROXIMATE FLAH CALCULATIONS FOR EQUATION OF STATE", SPE 13517.
- 55.-Society of Petroleum Engineers: SPE REPRINT NO.15
- 56.-A. Reyes Chumacero "TERMODINAMICA FENOMENOLOGICA EN SISTEMAS CERRADOS Y ABIERTOS", Trillas 1976.
- 57.-Lewis and Randall: "THERMODYNAMICS", McGraw Hill Company, 1923.
- 58.-V.M. Faires: "THERMODYNAMICS", The MacMillan Co., 1957.
- 59.-J.E Ricci: "THE PHASE RULE AND HETEROGENEUS EQUILIBRIUM", McGraw Hill Company, 1957.